

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

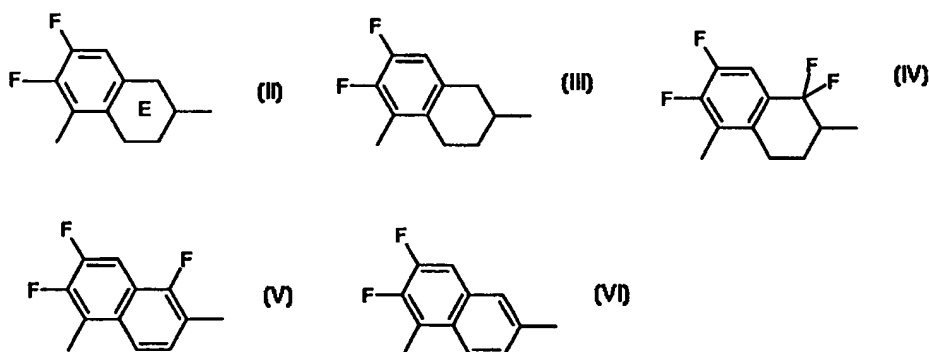


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07D 213/64, 239/34, C07F 7/08, C07C 43/225, 69/635, C09K 19/32, 19/40, 19/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/23074
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1999 (14.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06938		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1998 (03.11.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 48 432.8 3. November 1997 (03.11.97) DE 197 48 440.9 3. November 1997 (03.11.97) DE 197 48 438.7 3. November 1997 (03.11.97) DE 197 48 435.2 3. November 1997 (03.11.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MANERO, Javier [ES/DE]; Platanenweg 26, D-65835 Liederbach (DE). SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leimkaul 14, D-51143 Köln (DE). HORNUNG, Barbara [DE/DE]; Schulstrasse 21a, D-63594 Hasselroth (DE).			
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			

(54) Title: FLUORINATED NAPHTHALENE DERIVATIVES AND THEIR USE IN LIQUID CRYSTAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FLUORIERTE NAPHTHALIN-DERIVATE UND IHRE VERWENDUNG IN FLÜSSIGKRISTALLINEN MISCHUNGEN



(57) Abstract

The invention relates to fluorinated naphthalene derivatives of formula (I) $R^1(-A^1-M^1)_a(-A^2-M^2)_b-B(-M^3-A^3)_c(-M^4-A^4)_d-R^2$, wherein B is (II) having the meaning (III), (IV) or (V) or is (VI) and $R^1(-A^1-M^1)_a(-A^2-M^2)$ and $(-M^3-A^3)(-M^4-A^4)R^2$ stand for mesogene radicals. Said derivatives can be used as constituents for liquid crystal mixtures, more particularly for ferroelectric liquid crystal mixtures.

(57) Zusammenfassung

Fluorierte Naphthalin-Derivate der Formel (I), $R^1(-A^1-M^1)_a(-A^2-M^2)_b-B(-M^3-A^3)_c(-M^4-A^4)_d-R^2$, wobei B (II), mit der Bedeutung (III), (IV), (V) oder (VI) ist, und $R^1(-A^1-M^1)_a(-A^2-M^2)$ und $(-M^3-A^3)(-M^4-A^4)R^2$ mesogene Reste bedeuten, eignen sich als Komponenten von, insbesondere ferroelektrischen, Flüssigkristallmischungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Fluorierte Naphthalin-Derivate und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

5

Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit auch chirale geneigte smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (siehe z.B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z.B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

20

Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

Zur Erzielung eines guten Kontrastverhältnisses in elektrooptischen Bauelementen ist eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle nötig. Eine gute Orientierung in der S_A und S_C^* -Phase läßt sich z.B. erreichen, wenn die Phasenfolge

30

der Flüssigkristallmischung mit abnehmender Temperatur lautet:

$$\text{Isotrop} \rightarrow N^* \rightarrow S_A \rightarrow S_C^*$$

- 5 Voraussetzung ist, daß der Pitch (Ganghöhe der Helix) in der N^* -Phase sehr groß (größer $10\mu\text{m}$) oder, noch besser, völlig kompensiert ist (siehe z.B. T. Matsumoto et al., Proc. of the 6th Int. Display Research Conf., Japan Display, Sept. 30 - Okt. 2, 1986, Tokyo, Japan, S. 468-470; M. Murakami et al., ibid. S. 344 -S. 347). Dies erreicht man z.B., indem man zu der chiralen Flüssigkristallmischung, die in der
- 10 N^* -Phase z.B. eine linksdrehende Helix aufweist, einen oder mehrere optisch aktive Dotierstoffe, die eine rechtsdrehende Helix induzieren, in solchen Mengen hinzugibt, daß die Helix kompensiert wird.

- Für die Verwendung des SSFLCD-Effektes (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid
- 15 Crystal Display) von Clark und Lagerwall zur einheitlichen, planaren Orientierung ist ferner Voraussetzung, daß der Pitch in der smektischen C^* -Phase wesentlich größer ist als die Dicke des Anzeigeelementes (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983, 94, 213 und 1984, 114, 151).

- 20 Die optische Schaltzeit τ [μs] ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme, die möglichst kurz sein soll, hängt von der Rotationsviskosität des Systems γ [mPas], der spontanen Polarisation P_s [nC/cm²] und der elektrischen Feldstärke E [V/m] ab nach der Beziehung

25

$$\tau \sim \frac{\gamma}{P_s \cdot E}$$

- Da die Feldstärke E durch den Elektrodenabstand im elektrooptischen Bauteil und durch die angelegte Spannung festgelegt ist, muß das ferroelektrische
- 30 Anzeigemedium niedrigviskos sein und eine hohe spontane Polarisation aufweisen, damit eine kurze Schaltzeit erreicht wird.

Schließlich wird neben thermischer, chemischer und photochemischer Stabilität eine kleine optische Anisotropie Δn und eine geringe positive oder vorzugsweise negative dielektrische Anisotropie $\Delta \epsilon$ verlangt (siehe z.B. S.T. Lagerwall et al., "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays" SID Symposium, Oct. Meeting 1985, San Diego, Ca, USA).

Die Gesamtheit dieser Forderungen ist nur mit Mischungen aus mehreren Komponenten zu erfüllen. Als Basis (oder Matrix) dienen dabei bevorzugt Verbindungen, die möglichst selbst bereits die gewünschte Phasenfolge $I \rightarrow N \rightarrow S_A \rightarrow S_C$ aufweisen. Weitere Komponenten der Mischung werden oftmals zur Schmelzpunktniedrigung und zur Verbreiterung der S_C - und meist auch N-Phase, zum Induzieren der optischen Aktivität, zur Pitch-Kompensation und zur Anpassung der optischen und dielektrischen Anisotropie zugesetzt, wobei aber beispielsweise die Rotationsviskosität möglichst nicht vergrößert werden soll.

Ferroelektrische Flüssigkristallanzeigen lassen sich auch durch Nutzung des DHF (Distorted Helix Formation)-Effektes oder des PSFLCD-Effektes (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display, auch SBF = Short Pitch Bistable Ferroelectric Effect genannt) betreiben. Der DHF-Effekt wurde von B.I. Ostrovski in Advances in Liquid Crystal Research and Applications, Oxford/Budapest 1980, 469ff. beschrieben, der PSFLCD-Effekt ist in DE-A 39 20 625 bzw. EP-A 0 405 346 beschrieben. Zur Nutzung dieser Effekte wird im Gegensatz zum SSFLCD-Effekt ein flüssigkristallines Material mit einem kurzen S_C -Pitch benötigt.

25

3,4-Difluor-tetralin-Derivate zur Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind beispielsweise aus der DE-A 19522145 bekannt. Tetrafluortetralin-Derivate zur Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind beispielsweise aus der DE-A 19522152 bekannt. Trifluornaphthalin-Derivate zur Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind beispielsweise aus der DE-A 19522195 bekannt. Difluornaphthalin-Derivate zur Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind

30

beispielsweise aus der DE-A 19522167 bekannt.

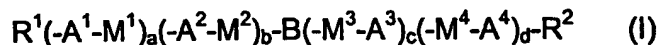
Da aber die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert. Dieses u.a. auch deshalb, weil erst das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z.B. der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Verbindungen bereitzustellen, die in flüssigkristallinen Mischungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Mischungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß fluorierte Naphthalinderivate der Formel (I) in besonderer Weise zum Einsatz in Flüssigkristallmischungen geeignet sind. Dabei handelt es sich insbesondere um 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate, 1,1,6,7-Tetrafluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate, 1,6,7-Trifluornaphthalinderivate und 2,3-Difluornaphthalinderivate der Formel (I).

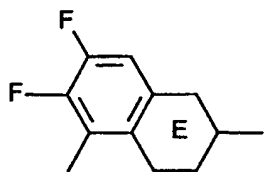
6,7-Difluor-3,4-dihydro-2H-naphthalin-1-on ist beispielsweise aus Synth. Commun. 1991, 21, 981-7 bekannt, eine Eignung dieses Moleküls oder seiner Derivate als Teil einer Komponente von Flüssigkristallmischungen läßt sich daraus jedoch nicht ableiten.

Gegenstand der Erfindung sind daher fluorierte Naphthalin-Derivate der Formel (I),

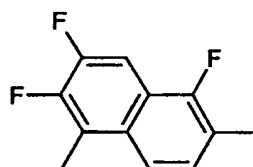
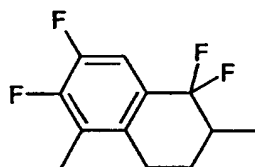
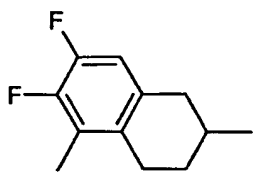


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

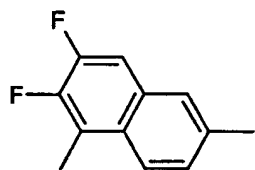
die Gruppe B ist



, mit der Bedeutung



oder

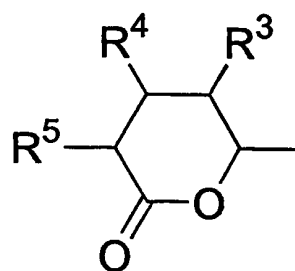
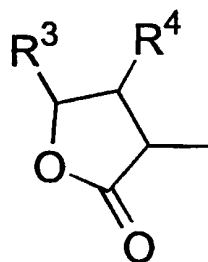
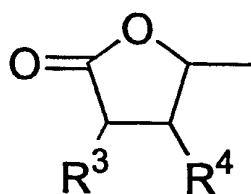
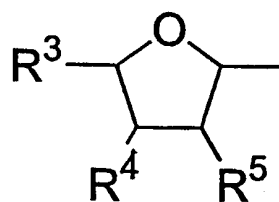
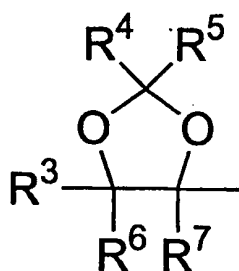
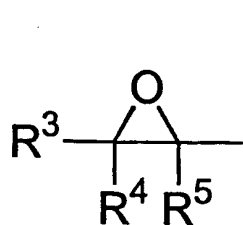


5

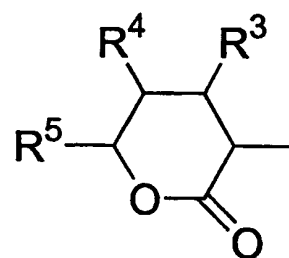
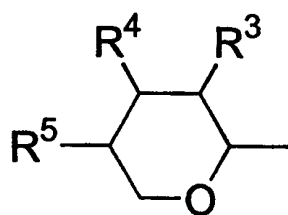
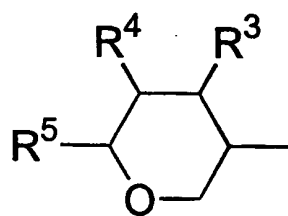
;

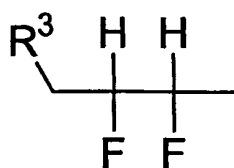
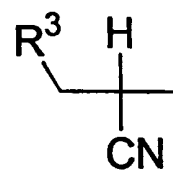
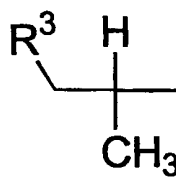
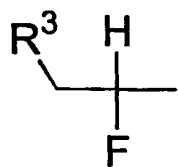
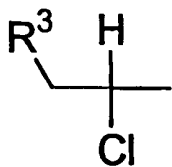
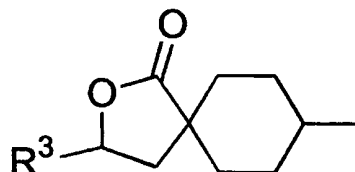
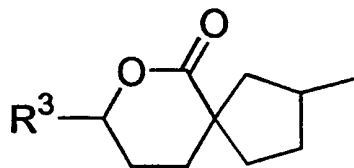
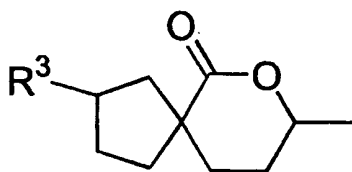
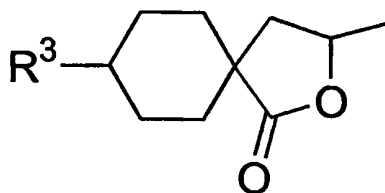
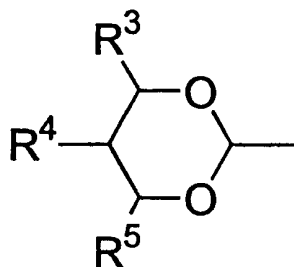
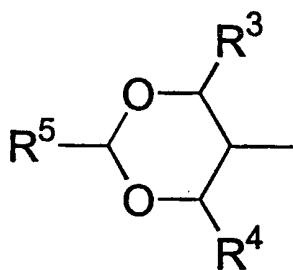
R^1, R^2 sind gleich oder verschieden

- 10 a) Wasserstoff, $-OCF_3$, $-CF_3$, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$, $-CHF_2$ oder $-CH_2F$
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
- 15 b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$ oder $-Si(CH_3)_2-$ ersetzt sein können und/oder
- b2) eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
- 20 b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
- b4) die terminale CH_3 -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



5





mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R^1 , R^2 Wasserstoff, $-OCF_3$, $-CF_3$, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$, $-CHF_2$ oder $-CH_2F$ ist;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind gleich oder verschieden

- 5 a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne
 asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
- b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -
 Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können und/oder
- 10 b2) eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch $-CH=CH-$ ersetzt sein
 können,
- c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$, wenn sie an ein
 Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-
 oder Valerolacton-System gebunden sind;

15

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 sind gleich oder verschieden $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-S-$, $-S-CO-$,
 $-CS-O-$, $-CS-S-$, $-O-CS-$, $-S-CS-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH_2-S-$,
 $-S-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2-CH_2-CO-O-$, $-O-CO-CH_2-CH_2-$ oder eine
Einfachbindung;

20

- A^1 , A^2 , A^3 , A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder
mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-
diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein
können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder
25 CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome
 durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein
 oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können,
 1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3
 und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-
30 diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl
 und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch
 F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom

durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl;

5

a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier, vorzugsweise mindestens zwei, fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.

- 10 Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel (I) wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.
- 15 In diesem Zusammenhang besitzen die Verbindungen der Formel (I) einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können sie als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel (I) flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen
- 20 zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen

- 25 Zumischmengen die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon$) in Richtung auf höhere negative Werte zu beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich besonders für den Einsatz in nematischen und smektischen Flüssigkristallmischungen, im Falle von

30 nematischen Mischungen besonders für „Active Matrix Displays“ (AM-LCD) (siehe z.B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-22, SID International Symposium 1997, B. B. Bahadur, Liquid Crystal Applications and Uses, Vol 1,

p. 410, World Scientific Publishing, 1990, E. Lüder, Recent Progress of AM LCD's, Proceedings of the 15th International Display Research Conference, 1995, p. 9-12) und „in-plane-switching Displays“ (IPS-LCD), im Falle von smektischen Flüssigkristallmischungen für ECB-Displays (Electric Controlled Birefringence), für elektroklone Displays und chirale geneigte smektische (ferroelektrischen) Displays. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind insbesondere zur Verwendung in FLC-Mischungen für ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtungen, die im Inverse-Mode betrieben werden, geeignet.

10 Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

R^1 , R^2 sind bevorzugt gleich oder verschieden

a) Wasserstoff,

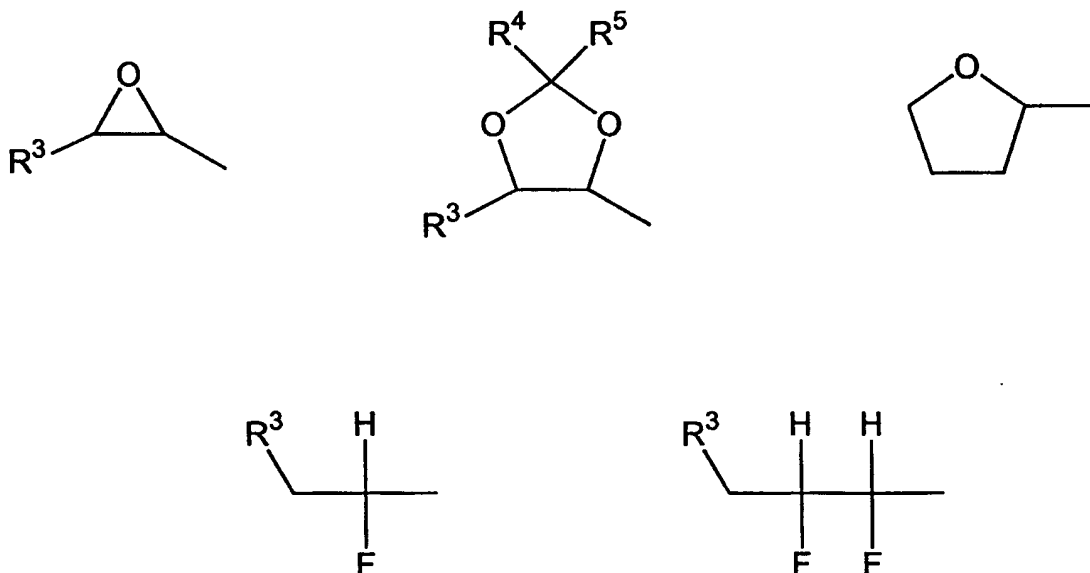
b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O oder - $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ - ersetzt sein können und/oder

b2) eine CH_2 -Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder

b4) die terminale CH_3 -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

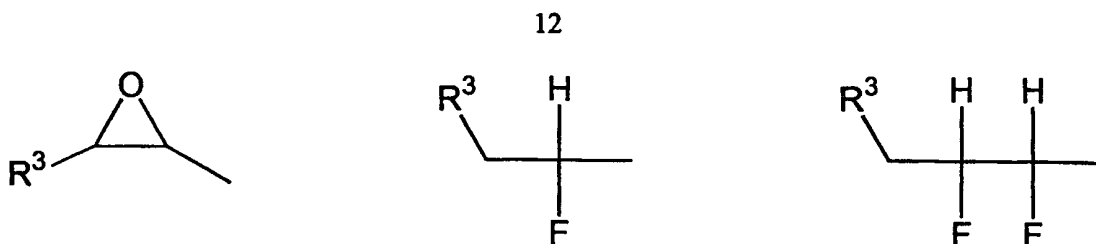


5

mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R^1 , R^2 Wasserstoff ist.

R^1 , R^2 sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- 10 b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können und/oder
 - 15 b2) eine CH_2 -Gruppe durch 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
 - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
 - 20 b4) die terminale CH_3 -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



5 mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R^1 , R^2 Wasserstoff ist.

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
 - 10 b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine CH_2 -Gruppe durch $-CH=CH-$ ersetzt sein kann,
- c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$, wenn sie an ein
 - 15 Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- 20 b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
 - b1) eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch $-O-$ ersetzt sein kann und/oder
- c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$, wenn sie an ein
 - 25 Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 sind bevorzugt gleich oder verschieden $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2-CH_2-CO-O-$, $-O-CO-CH_2-CH_2-$ oder eine

Einfachbindung.

M^1, M^2, M^3, M^4 sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$ oder eine Einfachbindung.

5

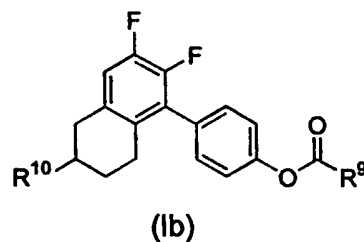
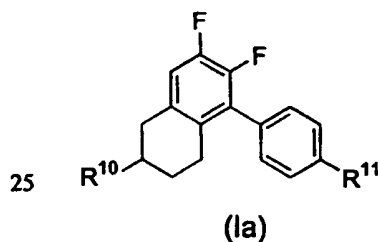
A^1, A^2, A^3, A^4 sind bevorzugt gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann oder Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können.

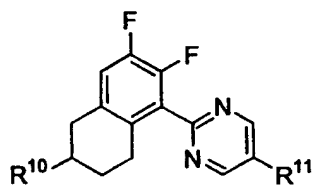
15

A^1, A^2, A^3, A^4 sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 und/oder F ersetzt sein können.

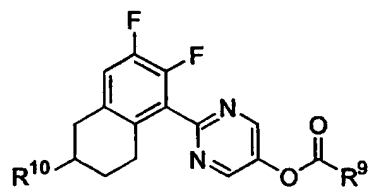
20

Ganz besonders bevorzugt für 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate sind die folgenden Verbindungen der Formeln (Ia) bis (It):

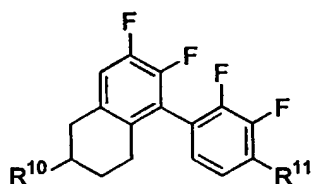




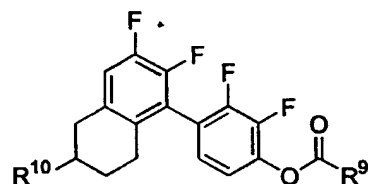
(lc)



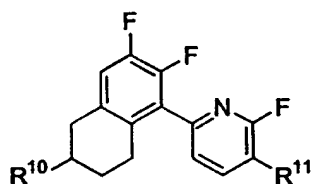
(Id)



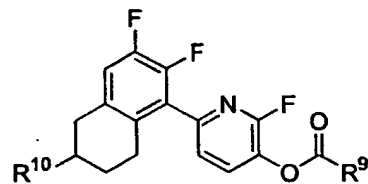
(1e)



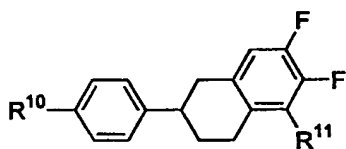
(If)



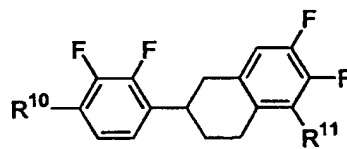
(lg)



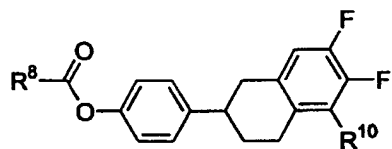
(lh)



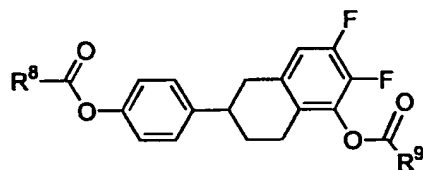
(li)



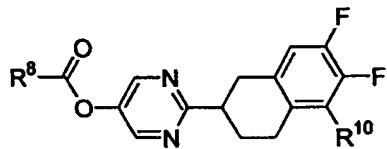
(lj)



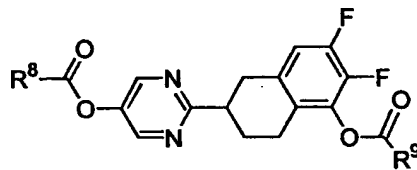
(Ik)



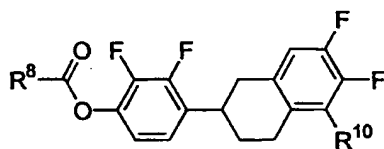
(IL)



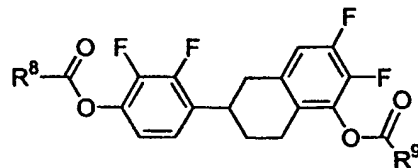
(Im)



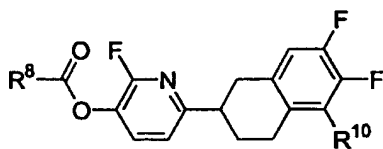
(In)



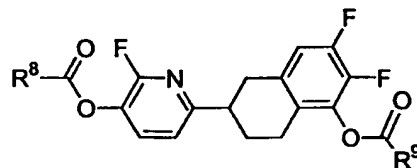
(Io)



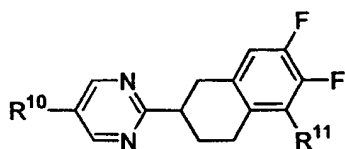
(Ip)



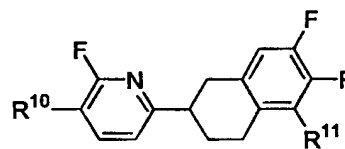
(Iq)



(Ir)



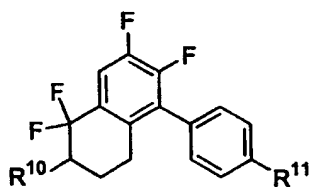
(Is)



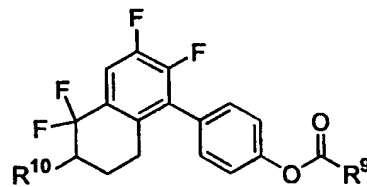
(It)

wobei R^8 , R^9 , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, und R^{10} , R^{11} , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten.

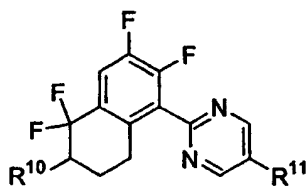
Ganz besonders bevorzugt für 1,1,6,7-Tetrafluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate sind die folgenden Verbindungen der Formeln (Ia) bis (It):



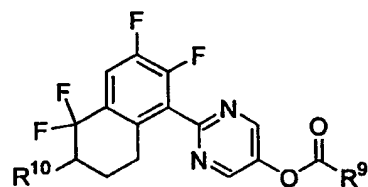
(Ia)



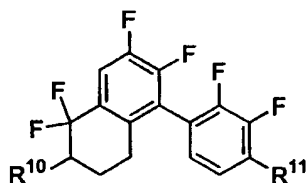
(Ib)



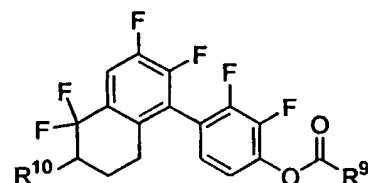
(Ic)



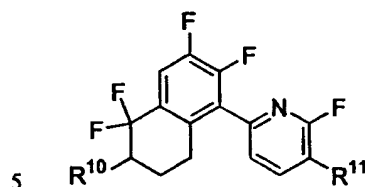
(Id)



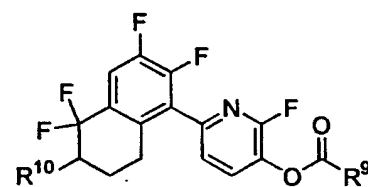
(Ie)



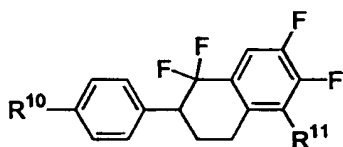
(If)



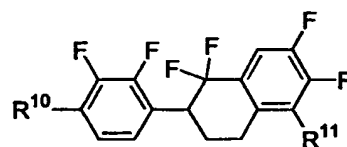
(Ig)



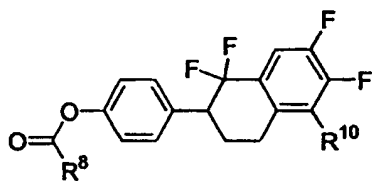
(Ih)



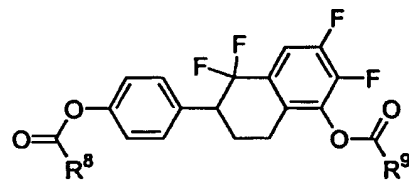
(Ii)



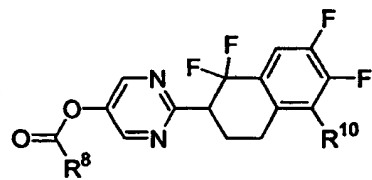
(Ij)



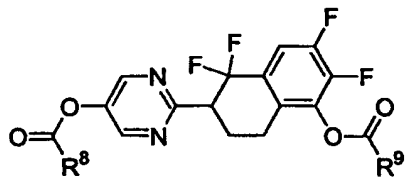
(Ik)



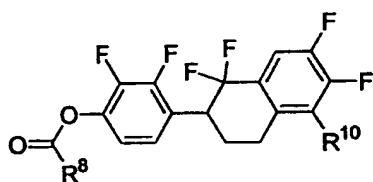
(Il)



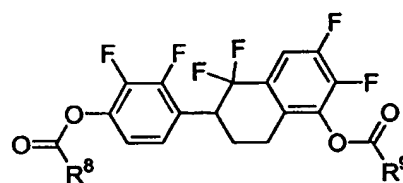
(Im)



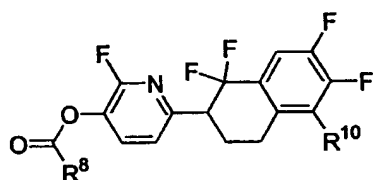
(In)



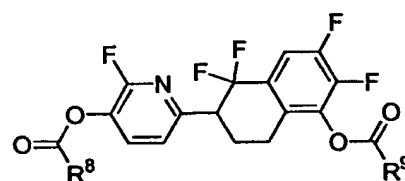
(Io)



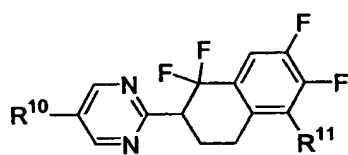
(Ip)



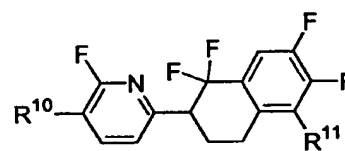
(Iq)



(Ir)



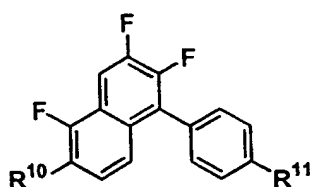
(Is)



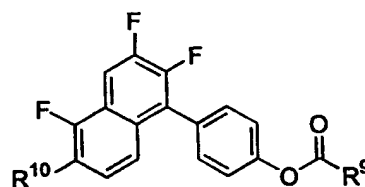
(It)

5
10 wobei R^8 , R^9 , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, und R^{10} , R^{11} gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten.

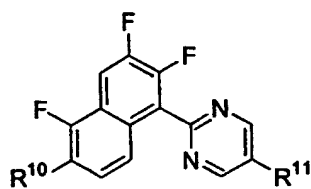
15 Ganz besonders bevorzugt für 1,6,7-Trifluoraphthalin-Derivate sind die folgenden Verbindungen der Formeln (Ia) bis (It):



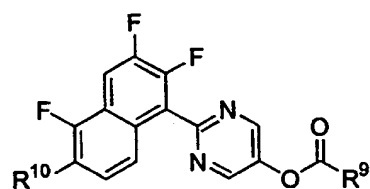
(Ia)



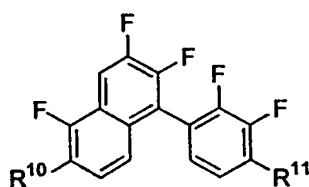
(Ib)



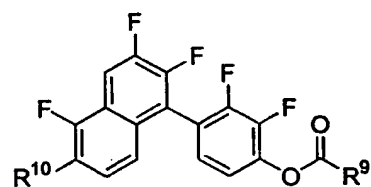
(Ic)



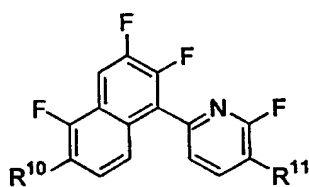
(Id)



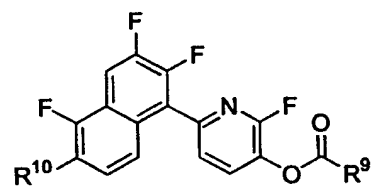
(Ie)



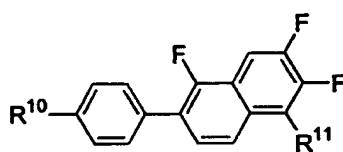
(If)



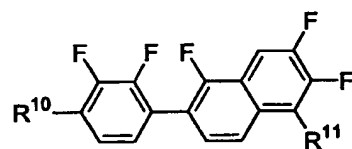
(Ig)



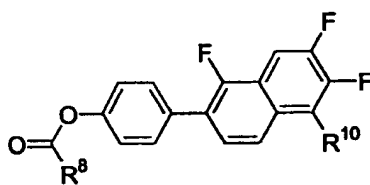
(Ih)



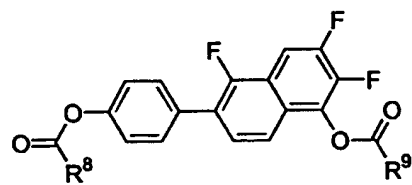
(Ii)



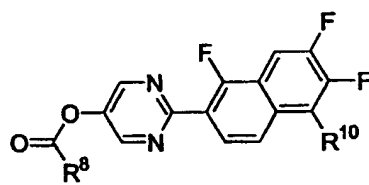
(Ij)



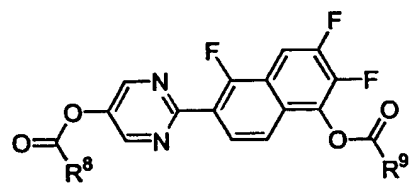
(Ik)



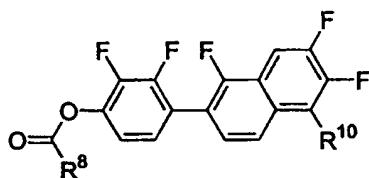
(Il)



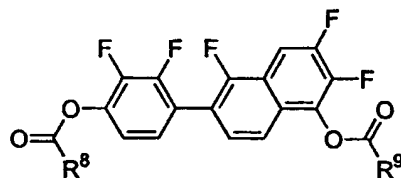
(Im)



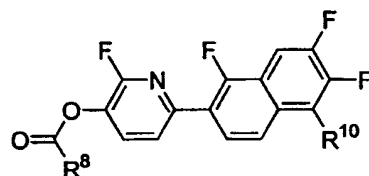
(In)



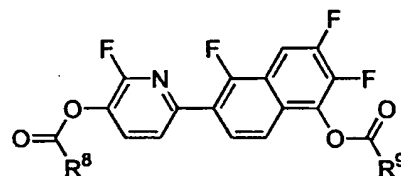
(lo)



(lp)

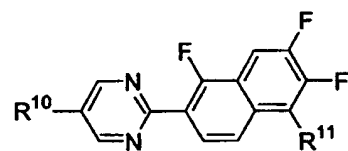


(lq)

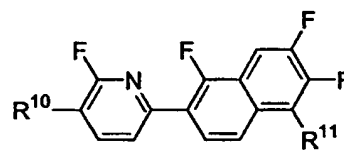


(lr)

5



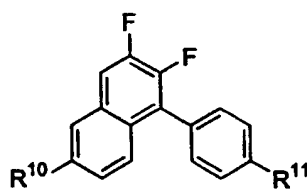
(ls)



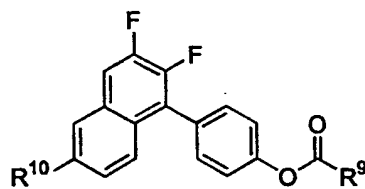
(lt)

wobei R^8 , R^9 , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können und R^{10} , R^{11} , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen sind, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten.

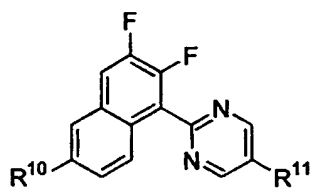
- 15 Ganz besonders bevorzugt für 2,3-Difluoraphthalin-Derivate sind die folgenden Verbindungen der Formeln (la) bis (lt):



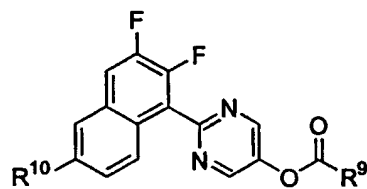
(la)



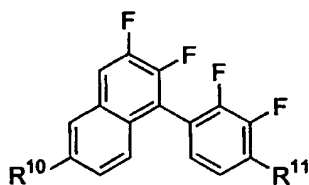
(lb)



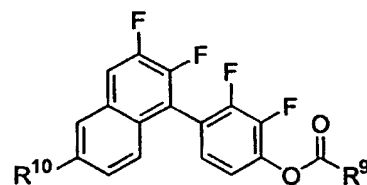
(lc)



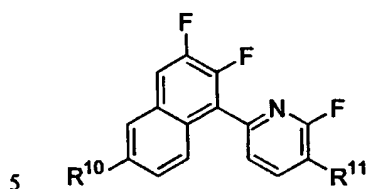
(ld)



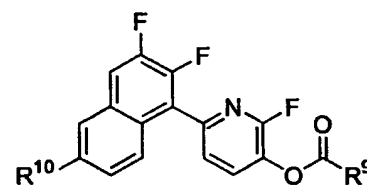
(le)



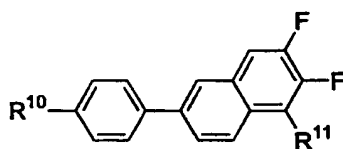
(lf)



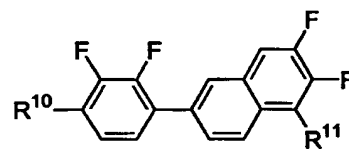
(lg)



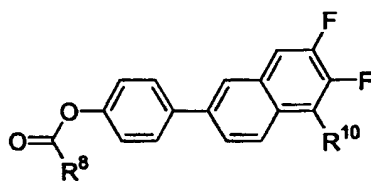
(lh)



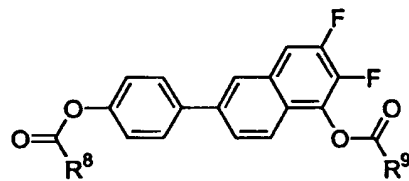
(li)



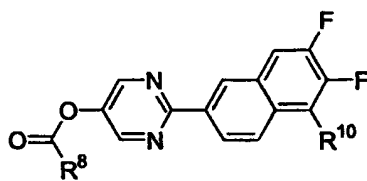
(lj)



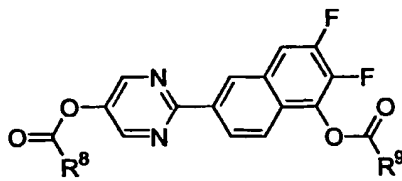
(lk)



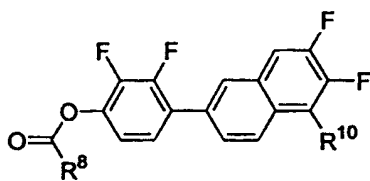
(ll)



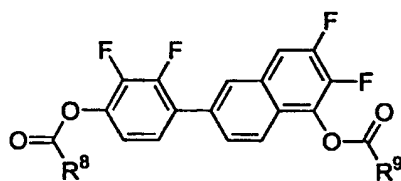
(lm)



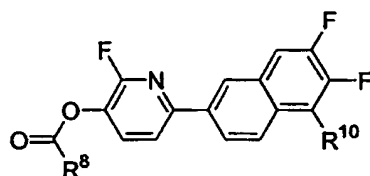
(ln)



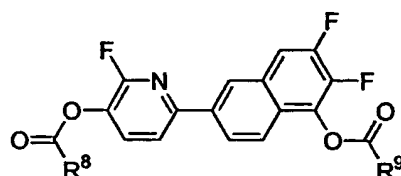
(Io)



(Ip)

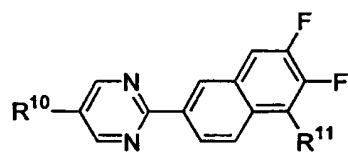


(Iq)

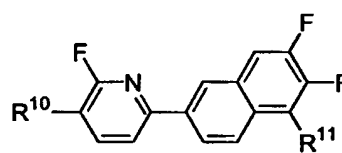


(Ir)

5



(Is)



(It)

wobei R^8 , R^9 , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, und R^{10} , R^{11} , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

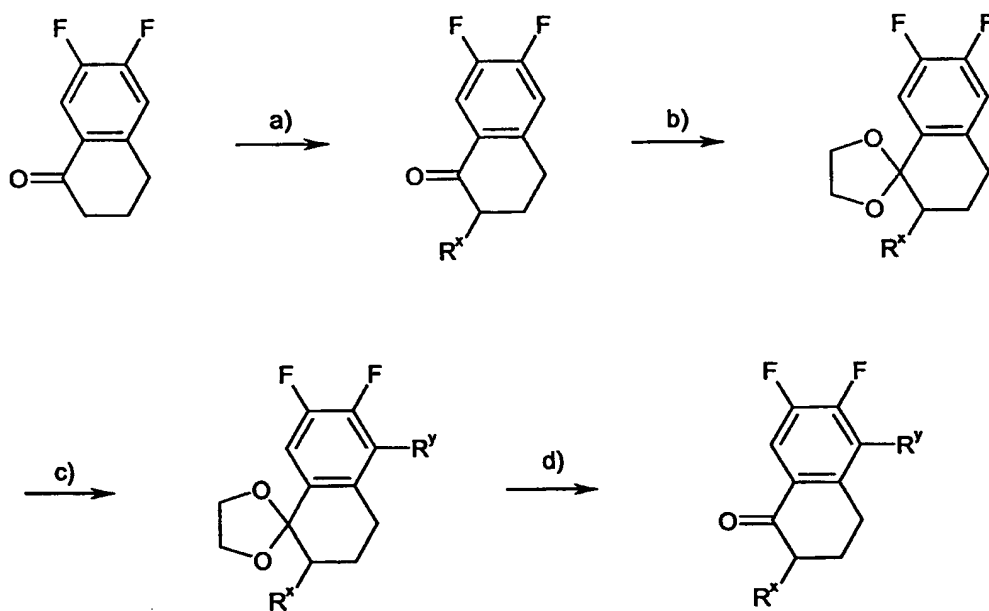
Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, und zwar

derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

Beispielhaft sind in den folgenden Schemata Synthesewege für die Synthese von
5 6,7-Difluor-3,4-dihydro-2H-naphthalin-1-on-Derivaten und weiter zu Verbindungen der Formel (I) angegeben, wobei auch andere Verfahren denkbar und möglich sind.

Schema 1



10

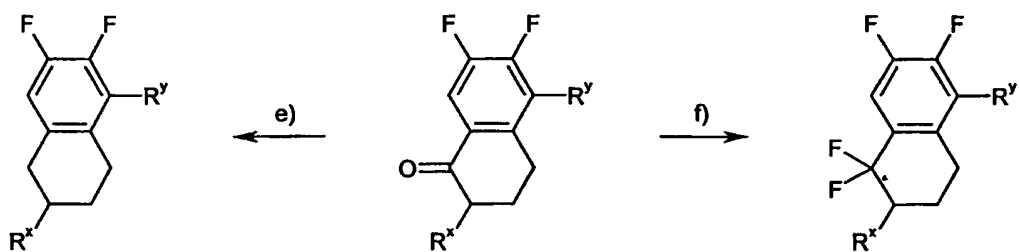
a) analog: Rec. Chem. Prog. 1968, 28, 99

b) analog: Chem. Ber. 1992, 1865

c) analog: Liquid Crystals 1996, 21, 279

15 d) analog: Chem. Ber. 1992, 1865

Schema 2

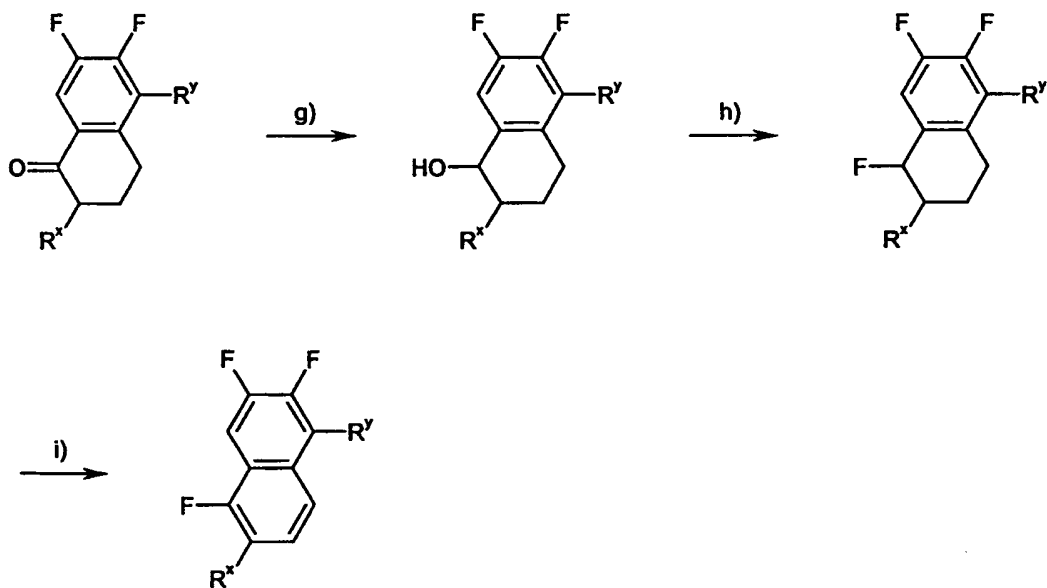


5 e) analog: Org. Prep. Proc. Int. 1980, 12, 13

f) analog: J. Org. Chem. 1975, 40, 574

Schema 3

10

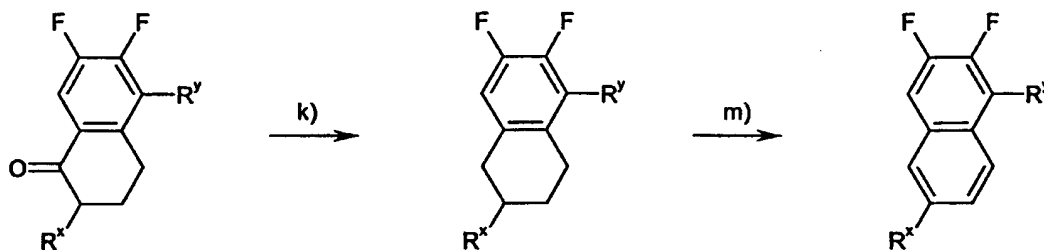


g) analog: J. Chem. Soc. 1976, 98, 8114

h) analog: J. Org. Chem. 1975, 40, 574

15 i) analog: J. Chem. Soc. 1954, 3569

Schema 4

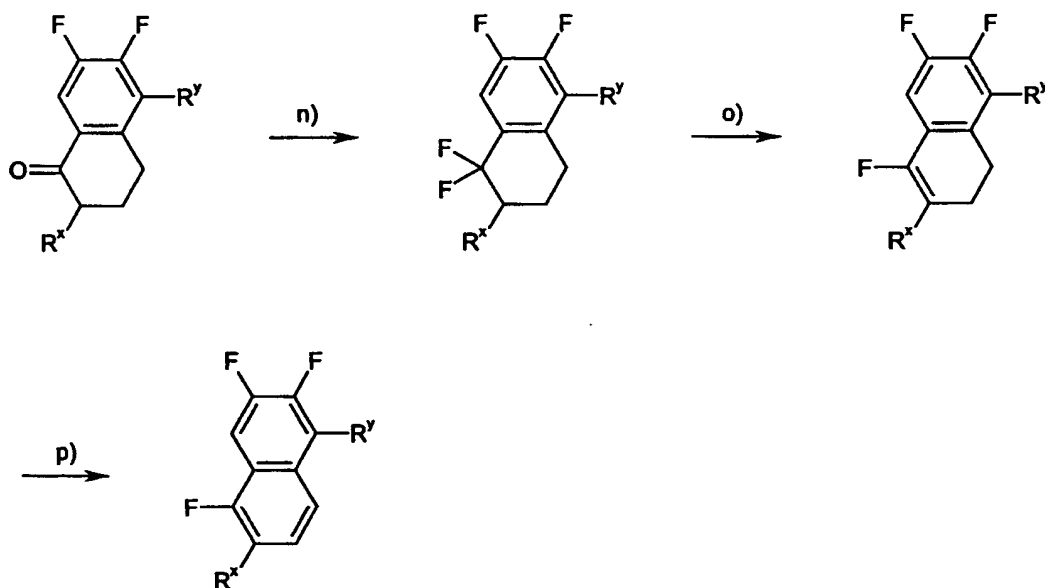


5 k) analog: Org. Prep. Proc. Int. 1980, 12, 13

m) analog: J. Chem. Soc. 1954, 3569

Schema 5

10

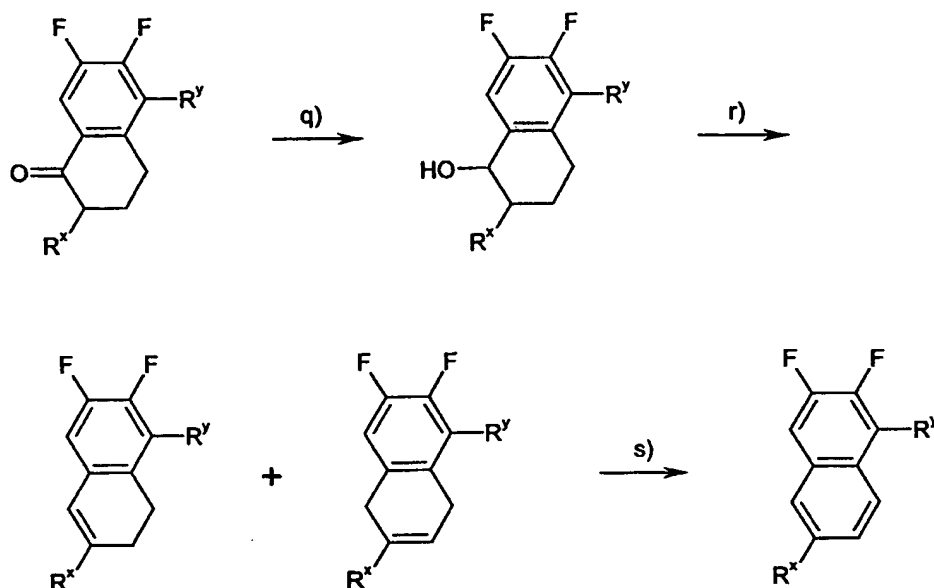


n) analog: J. Chem. Soc. 1976, 98, 8114

o) analog: DE-A 44 15 881

15 p) analog: J. Chem. Soc. 1954, 3569

Schema 6



- 5 q) analog: Liq. Cryst 1997, 23, 69
 r) analog: Liq. Cryst 1997, 23, 69
 s) analog: J. Chem. Soc. 1954, 3569

- 10 Die Gruppe R^x ist gleich der Gruppierung $R^1(-A^1-M^1)_a(-A^2-M^2)_b$ - oder eine geeignete, gegebenenfalls geschützte Vorstufe hiervon, die in späteren Schritten nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden in diese Gruppierung überführt werden kann. Die Gruppe R^y ist gleich der Gruppierung $(-M^3-A^3)_c(-M^4-A^4)_d-R^2$ oder eine geeignete, gegebenenfalls geschützte Vorstufe
- 15 hiervon, die in späteren Schritten nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden in diese Gruppierung überführt werden kann. Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

20

Beispielsweise sei verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 94,

26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Cyclohexylen und 1,4-Phenylen-Gruppen; DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; EP-
5 A 309 514 für Verbindungen mit (1,3,4)-Thiadiazol-2-5-diyl-Gruppen; WO-A 92/16500 für Naphthalin-2,6-diyl-Gruppen; K. Seto et al, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 1988, 56 für Dioxoborinan-2,5-diyl-Gruppen.

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter
10 Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise auch in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E.C. Taylor (Herausgeber).

Dioxanderivate werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden
15 Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Benzol oder Toluol, und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 150°C,
20 vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach
25 Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechenden Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester erhältlich.

30

Verbindungen, worin ein aromatischer Ring durch mindestens ein F-Atom substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch

Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom, z.B. nach den Methoden von Balz und Schiemann, erhalten werden.

Was die Verknüpfung der Ringsysteme miteinander angeht, sei beispielsweise

5 verwiesen auf:

N. Miyaura, T. Yanagai und A. Suzuki in Synthetic Communications-11 (1981), 513-519, DE-C 39 30 663, M.J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987) 5093; G.W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1989, 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; 10 WO-A 89/12039; WO-A 89/03821; EP-A 0 354 434 und EP-A 0 694 530 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten; DE-A 32 01 721 für Verbindungen mit $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brückengliedern und Koji Seto et al. in Liquid Crystals 8 (1990) 861-870 für Verbindungen mit $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Brückengliedern.

15 Ester der Formel (I) können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten), nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) oder analog DE-A 44 27 198 erhalten werden. Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder 20 können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C- 25 Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls, wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

30

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether, wie Diethylether, Di-n-

butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone, wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide, wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide, wie
5 Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Ether der Formel (I) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln
10 mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, Alkylsulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid, oder auch mit einem Überschuß an
15 wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°C.

Was die Synthese spezieller Reste R¹ und R² angeht, sei zusätzlich beispielsweise verwiesen auf

20 EP-A 0 355 008 für Verbindungen mit siliziumhaltigen Seitenketten,
EP-A 0 292 954 für optisch aktive Verbindungen mit Oxiranestereinheit,
EP-A 0 263 437 für optisch aktive Verbindungen mit Oxiranethereinheit,
EP-A 0 361 272 für optisch aktive Verbindungen mit Dioxolanestereinheit,
EP-A 0 351 746 für optisch aktive Verbindungen mit Dioxolanethereinheit,
25 US 5,051,506 für optisch aktive Verbindungen mit 2,3-Difluoralkyloxy-Einheit,
US 4,798,680 für optisch aktive Verbindungen mit 2-Fluoralkyloxy-Einheit,
US 4,855,429 für optisch aktive Verbindungen mit α -Chlorcarbonsäure-Einheit,
EP-A 0 552 658 für Verbindungen mit Cyclohexylpropionsäureresten,
EP-A 0 318 423 für Verbindungen mit Cyclopropylgruppen in der Seitenkette.

30

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektischen und nematischen,

besonders bevorzugt ferroelektrischen.

Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, die im Inverse-Mode betrieben werden.

- 5 Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektische und nematische, besonders bevorzugt ferroelektrische und antiferroelektrische, insbesondere ferroelektrische, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).
- 10 Die erfindungsgemäßen smektischen oder nematischen Flüssigkristallmischungen eignen sich vorzugsweise für den Einsatz in elektrooptischen Displays, im Falle von nematischen Mischungen besonders für "Active Matrix Displays" und "In-plane-switching Displays" (IPS-LCD), im Falle von smektischen Flüssigkristallmischungen für ECB-Displays (Electrically Controlled Birefringence), für elektrokline Displays und
- 15 chirale geneigt smektische (ferroelektrische oder antiferroelektrische) Displays.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten.

- 20 Sie enthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

- 25 Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. Dazu gehören z. B.:

- 30 - Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO-A 86/06401 und US-4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in EP-A 0 578 054

beschrieben,

- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie beispielsweise in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- 5 - Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben, und
- Thiadiazole, wie beispielsweise in EP-A 0 309 514 beschrieben.

10

Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:

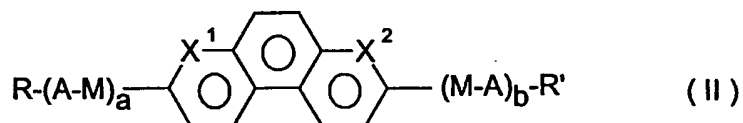
- optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and
15 Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- 20 - optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben,
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-
25 A 0 355 561 beschrieben, und
- optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie beispielsweise in EP-A 0 237 007, EP-A 0 428 720 und US-5,051,506 beschrieben.

Geeignete weitere Mischungskomponenten sind insbesondere in der internationalen
30 Patentanmeldung PCT/EP 96/03154 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Bevorzugte weitere Komponenten von FLC-Mischungen, die im Inverse-Mode eingesetzt werden, sind:

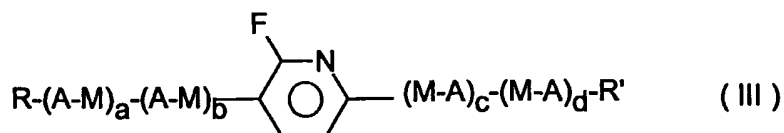
Phenanthrenderivate der Formel (II),

5



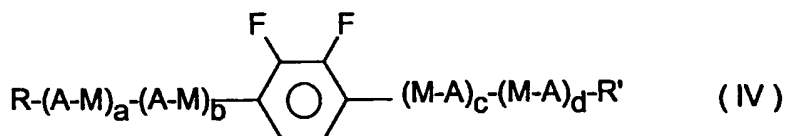
Fluorpyridine der Formel (III),

10



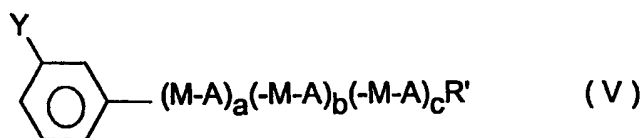
Difluorphenylenderivate der Formel (IV),

15



Metasubstituierte aromatische Verbindungen der Formel (V),

20

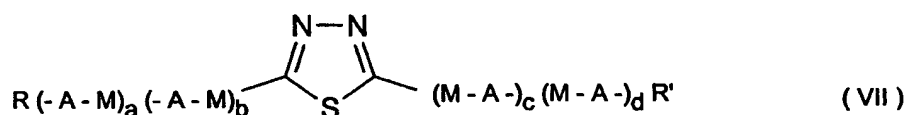


4-Cyanocyclohexyle der Formel (VI),



5

1,3,4-Thiadiazole der Formel (VII),



10

wobei die Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

X^1, X^2 sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander CH, CF oder N;

Y ist F, CF_3 oder R;

15 R, R' haben, gleich oder verschieden, unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie R^1, R^2 in Formel (I);

A, M haben, gleich oder verschieden, unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) und

a,b,c,d sind gleich, oder verschieden, unabhängig voneinander 0 oder 1, mit der

20 Maßgabe, daß die Verbindungen nicht mehr als vier Ringsysteme enthalten dürfen und, mit Ausnahme der Formel (II), mindestens zwei Ringsysteme enthalten müssen.

Die Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder

25 vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

Ferner sind die Mischungen für Feldbehandlung, d. h. zum Betrieb in der Quasi-Bookshelf-Geometrie (QBG) (siehe z. B. H. Rieger et al., SID 91 Digest (Anaheim) 1991, 396) geeignet.

Die erfindungsgemäßen ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen eignen sich insbesondere zum Betrieb im sogenannten Inverse- oder $\tau V_{(\min)}$ -Mode (siehe z. B.: J. C. Jones, M. J. Towler, J. R. Hughes, Displays 1993, 14, Nr. 2, 86-93; M. Kodon, Ferroelectrics 1996, 179, 121-129).

Flüssigkristalline Mischungen, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, sind besonders für die Verwendung in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen (Displays) geeignet. Diese Displays sind üblicherweise so aufgebaut, daß eine Flüssigkristallschicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der LC-Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z. B. aus Glas) sind. Darüberhinaus können sie Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterschichten enthalten. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch-nichtlineare Elemente, wie Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (siehe z. B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, vorzugsweise eine smektische oder nematische, insbesondere eine ferroelektrische, enthaltend eine Flüssigkristallmischung, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) enthält.

Bei Vorrichtungen, die eine nematische Flüssigkristallmischung enthalten sind "Active Matrix Displays" und "In-plane-switching Displays" (IPS-LCD) bevorzugt.

30

Bei Vorrichtungen, die eine smektische Flüssigkristallmischung enthalten, sind ECB-Displays (Electrically Controlled Birefringence), elektrokline Displays und chirale

geneigt smektische (ferroelektrische oder antiferroelektrische) Displays bevorzugt.

Solche Vorrichtungen können beispielsweise als Computerdisplays oder in Chipkarten Anwendung finden.

5

Vorzugsweise wird eine erfindungsgemäße ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung im Normal- oder Inverse-Mode betrieben.

Durch Multiplexansteuerung betriebene ferroelektrische Schalt- und/oder

Anzeigevorrichtungen können unter anderem auf zwei unterschiedliche Weisen

10 betrieben werden, die sogenannte normale (Normal-Mode) oder die sogenannte inverse (Inverse Mode auch $\tau V_{(min)}$ -Mode). Der Unterschied zwischen beiden liegt im Ansteuerschema und in den verschiedenen Anforderungen an den dielektrischen Tensor des FLC-Materials, d. h. der FLC-Mischung. Einen Überblick geben z. B. J. C. Jones et al. in Displays 1993, 14, Nr. 2, 86-93 im folgenden als "Jones"

15 bezeichnet, und M. Kodon in Ferroelectrics 1996, 179, 121-129, sowie die dort aufgeführte Literatur.

20

Die Schaltcharakteristika einer FLC-Vorrichtung können im allgemeinen durch ein Diagramm dargestellt werden, bei dem die Treiberspannung (V) horizontal und die Breite der Ansteuerpulse (τ , Zeit) vertikal aufgetragen sind (siehe z. B. Jones, Abb. 4, 8, 10 und 11).

25

Eine Schaltkurve wird experimentell bestimmt und teilt die V, τ -Fläche in einen schaltenden- und einen nicht schaltenden Bereich. Üblicherweise verkürzt sich bei Erhöhung der Spannung die Pulsbreite. Dieses Verhalten kennzeichnet den sogenannten Normal-Mode (siehe z. B. Jones, Abb. 4).

30

Bei geeigneten Materialien weist die V, τ -Kurve jedoch ein Minimum auf (bei der Spannung $V_{(min)}$), wie z. B. bei Jones in den Abbildungen 8, 10 und 11 zu sehen. Dieses Minimum kommt durch Überlagerung von dielektrischer und ferroelektrischer Verdrillung zustande. FLC-Vorrichtungen werden im Inverse-Mode betrieben, wenn

die Summe der Zeilen- und Spalten-Treiberspannung im Arbeitstemperaturbereich höher als das Minimum auf der V_T -Kurve sind, d. h. $V_{(Zeile)} + V_{(Spalte)} > V_{(min)}$.

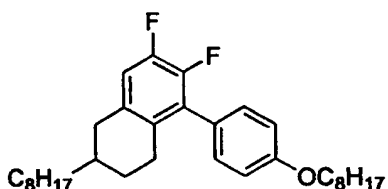
In der vorliegenden Anmeldung sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise
 5 um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie
 10 dadurch beschränken zu wollen.

A: Beispiele für 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate:

Beispiel 1:

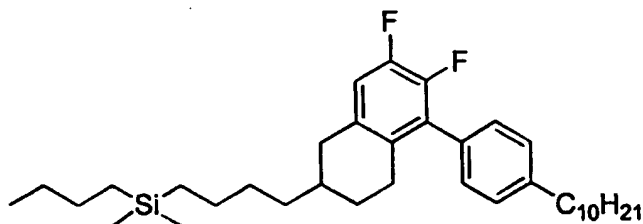
15 6,7-Difluor-2-octyl-5-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



Aus 6,7-Difluor-5-(4-hydroxy-phenyl)-2-octyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

Beispiel 2:

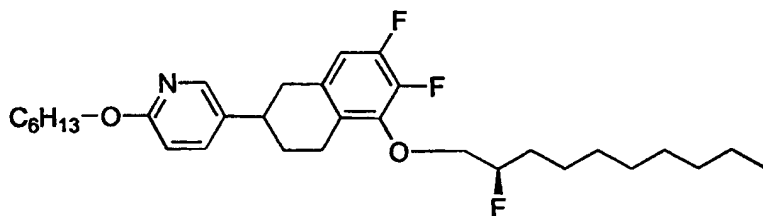
20 2-[4-(Butyl-dimethyl-silanyl)-butyl]-5-(4-decyl-phenyl)-6,7-difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



Aus 6-[4-(Butyl-dimethyl-silanyl)-butyl]-2,3-difluor-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-boronsäure und 4-Bromdecylbenzol mittels Suzuki-Kopplung.

Beispiel 3:

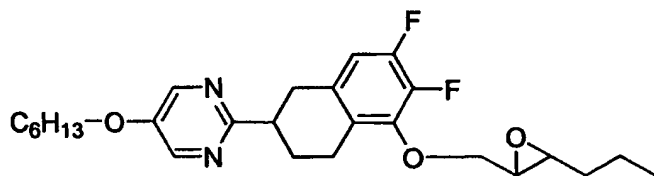
- 5 6,7-Difluor-5-(2-fluor-decyloxy)-2-(6-hexyloxy-pyridin-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



- 10 Aus 6,7-Difluor-2-(6-hexyloxy-pyridin-3-yl)-5-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 2-(S)-Fluordecen-1-ol mittels Mitsunobu-Reaktion.

Beispiel 4:

6,7-Difluor-2-(5-hexyloxy-pyrimidin-2-yl)-5-(3-propyl-oxiranylmethoxy)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

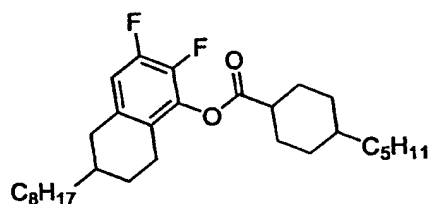


15

Aus 6,7-Difluor-2-(5-hexyloxy-pyrimidin-2-yl)-5-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin und (3-Propyloxiranyl)methanol mittels Mitsunobu-Reaktion.

- 20 Beispiel 5:

4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-2,3-difluor-6-octyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-yl ester

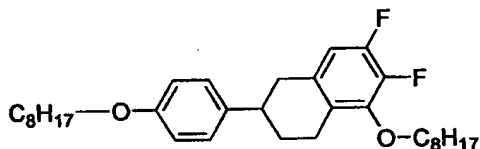


Aus 6,7-Difluor-5-hydroxy-2-octyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 4-Pentylcyclohexancarbonsäure mittels DCC-Veresterung.

5

Beispiel 6:

6,7-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

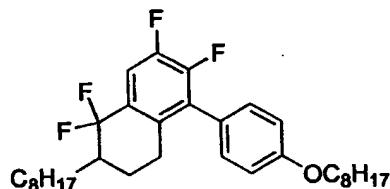


10 Aus 6,7-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

B: Beispiele für 1,1,6,7-Tetrafluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate:

15 Beispiel 1:

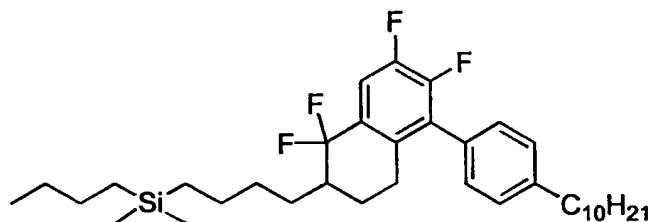
1,1,6,7-Tetrafluor-2-octyl-5-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



Aus 4-(2,3,5,5-Tetrafluor-6-octyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-yl)-phenol
20 und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

Beispiel 2:

Butyl-{4-[5-(4-decylphenyl)-1,1,6,7-tetrafluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-yl]-butyl}-dimethyl-silan

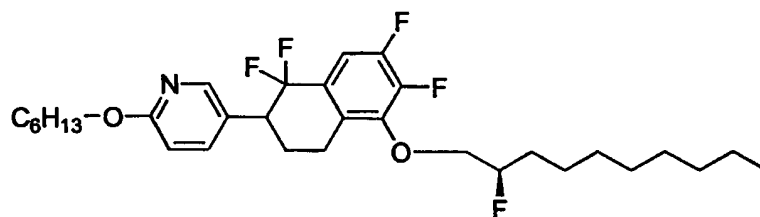


5

Aus 6-[4-(Butyl-dimethyl-silanyl)-butyl]-2,3,5,5-tetrafluor-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-boronsäure und 4-Bromdecylbenzol mittels Suzuki-Kopplung.

Beispiel 3:

10 2-Hexyloxy-5-[1,1,6,7-tetrafluor-5-(2-fluor-decyloxy)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-yl]-pyridin



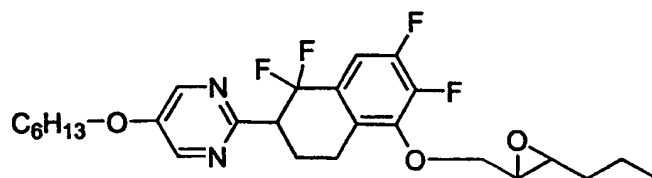
15

Aus 2,3,5,5-Tetrafluor-6-(6-hexyloxy-pyridin-3-yl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-ol und 2-(S)-Fluordecen-1-ol mittels Mitsunobu-Reaktion.

Beispiel 4:

5-Hexyloxy-2-[1,1,6,7-tetrafluor-5-(3-propyl-oxiranylmethoxy)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-yl]-pyrimidin

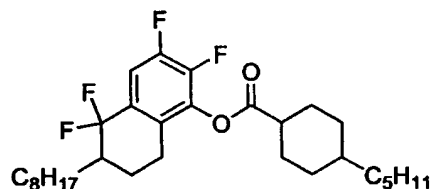
20



Aus 2,3,5,5-Tetrafluor-6-(5-hexyloxy-pyrimidin-2-yl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-ol und (3-Propyloxiranyl)methanol mittels Mitsunobu-Reaktion.

5 Beispiel 5:

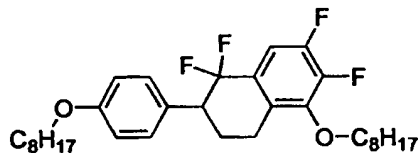
4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-2,3,5,5-tetrafluor-6-octyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-yl ester



10 Aus 2,3,5,5-Tetrafluor-6-octyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-ol und 4-Pentylcyclohexancarbonsäure mittels DCC-Veresterung.

Beispiel 6:

1,1,6,7-Tetrafluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin



15

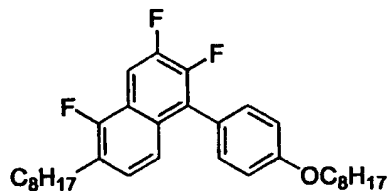
Aus 2,3,5,5-Tetrafluor-6-(4-octyloxy-phenyl)-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1-ol und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

C: Beispiele für 1,6,7-Trifluornaphthalin-Derivate:

20

Beispiel 1:

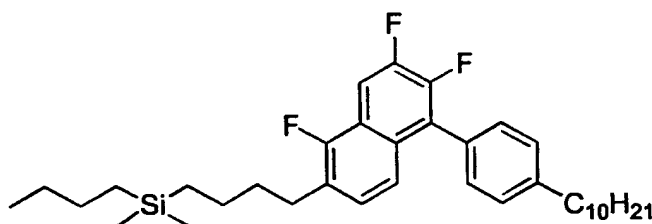
2,3,5-Trifluor-6-octyl-1-(4-octyloxy-phenyl)-naphthalin



Aus 4-(2,3,5-Trifluor-6-octyl-naphthalin-1-yl)-phenol und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

Beispiel 2:

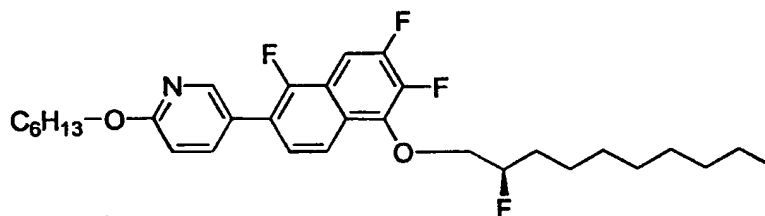
- 5 Butyl-{4-[5-(4-decyl-phenyl)-1,6,7-trifluornaphthalin-2-yl]-butyl}-dimethyl-silan



- 10 Aus 6-[4-(Butyl-dimethyl-silanyl)-butyl]-2,3,5-trifluor-naphthalin-1-boronsäure und 4-Bromdecylbenzol mittels Suzuki-Kopplung.

Beispiel 3:

2-Hexyloxy-5-[1,6,7-trifluor-5-(2-fluor-decyloxy)-naphthalin-2-yl]-pyridin



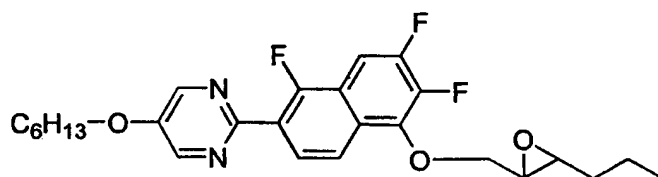
15

Aus 2,3,5-Trifluor-6-(6-hexyloxy-pyridin-3-yl)-naphthalin-1-ol und 2-(S)-Fluordecen-1-ol mittels Mitsunobu-Reaktion.

20 Beispiel 4:

5-Hexyloxy-2-[1,6,7-trifluor-5-(3-propyl-oxiranylmethoxy)-naphthalin-2-yl]-pyrimidin

41

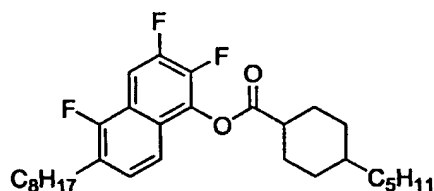


Aus 2,3,5-Trifluor-6-(5-hexyloxy-pyrimidin-2-yl)-naphthalin-1-ol und (3-Propyloxiranyl)methanol mittels Mitsunobu-Reaktion.

5

Beispiel 5:

4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-2,3,5-trifluor-6-octyl-naphthalin-1-yl ester

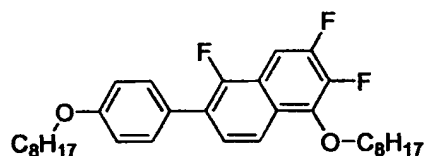


Aus 2,3,5-Trifluor-6-octyl-naphthalin-1-ol und 4-Pentylcyclohexancarbonsäure mittels DCC-Veresterung.

10

Beispiel 6:

2,3,5-Trifluor-1-octyloxy-6-(4-octyloxy-phenyl)-naphthalin



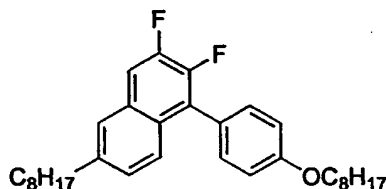
15

Aus 2,3,5-Trifluor-6-(4-octyloxy-phenyl)-naphthalin-1-ol und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

D: Beispiele für 2,3-Difluornaphthalin-Derivate:

Beispiel 1:

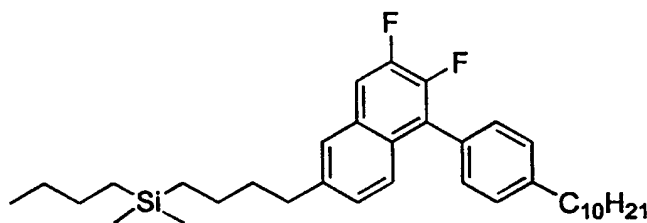
2,3-Difluor-6-octyl-1-(4-octyloxy-phenyl)-naphthalin



Aus 4-(2,3-Difluor-6-octyl-naphthalin-1-yl)-phenol und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

Beispiel 2:

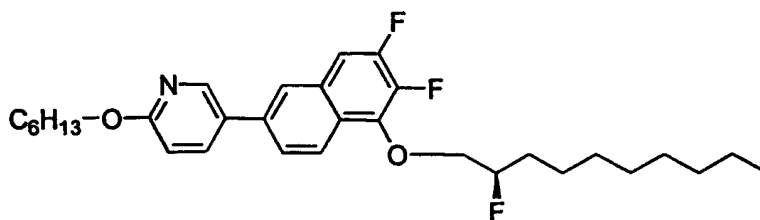
Butyl-{4-[5-(4-decyl-phenyl)-2,3-difluornaphthalin-2-yl]-butyl}-dimethyl-silan



Aus 6-[4-(Butyl-dimethyl-silanyl)-butyl]-2,3-difluor-naphthalin-1-boronsäure und 4-Bromdecylbenzol mittels Suzuki-Kopplung.

Beispiel 3:

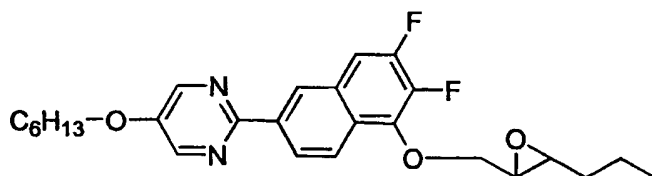
2-Hexyloxy-5-[2,3-Difluor-5-(2-fluor-decyloxy)-naphthalin-2-yl]-pyridin



Aus 2,3-Difluor-6-(6-hexyloxy-pyridin-3-yl)-naphthalin-1-ol und 2-(S)-Fluordecen-1-ol mittels Mitsunobu-Reaktion.

Beispiel 4:

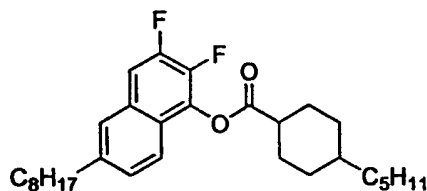
- 5 2-[6,7-Difluor-5-(3-propyl-oxiranylmethoxy)-naphthalin-2-yl]-5-hexyloxy-pyrimidin



- 10 Aus 2,3-Difluor-6-(5-hexyloxy-pyrimidin-2-yl)-naphthalin-1-ol und (3-Propyloxiranyl)methanol mittels Mitsunobu-Reaktion.

Beispiel 5:

4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-2,3-difluor-6-octyl-naphthalin-1-yl ester

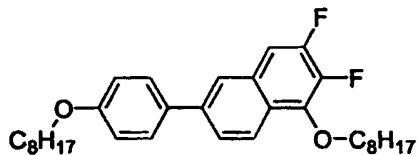


15

Aus 2,3-Difluor-6-octyl-naphthalin-1-ol und 4-Pentylcyclohexancarbonsäure mittels DCC-Veresterung.

- 20 Beispiel 6:

2,3-Difluor-1-octyloxy-6-(4-octyloxy-phenyl)-naphthalin

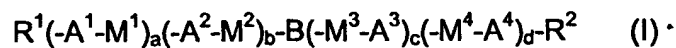


Aus 2,3-Difluor-6-(4-octyloxy-phenyl)-naphthalin-1-ol und 1-Octylbromid mittels Ethersynthese nach Williamson.

Patentansprüche

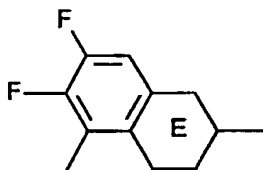
1. Fluoriertes Naphthalin-Derivat der Formel (I),

5

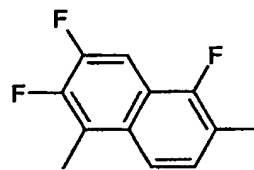
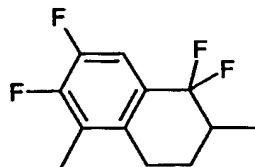
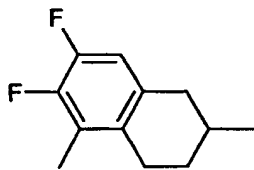


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

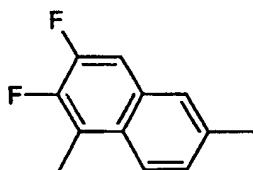
10 die Gruppe B ist



, mit der Bedeutung



oder

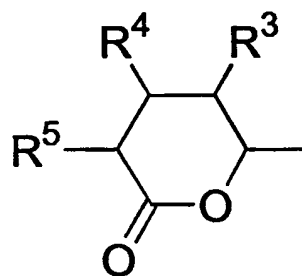
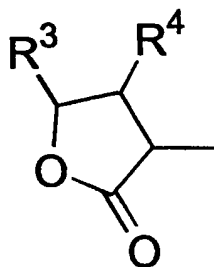
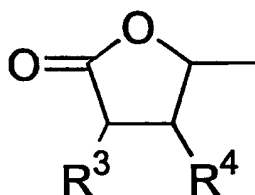
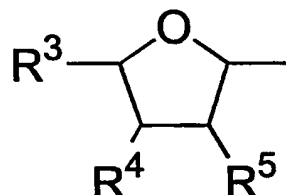
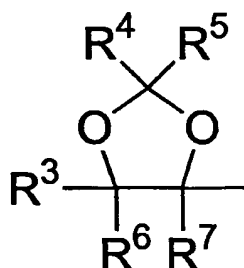
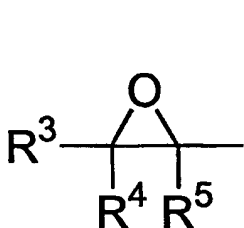


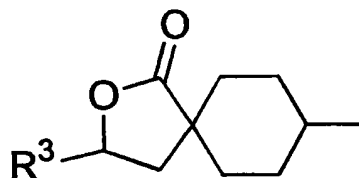
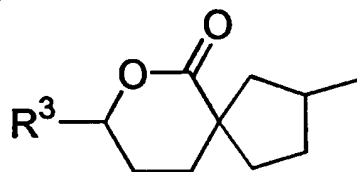
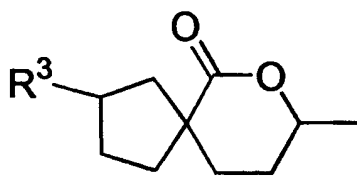
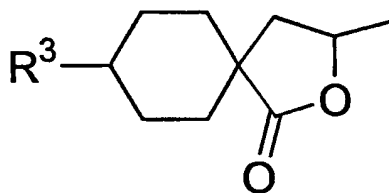
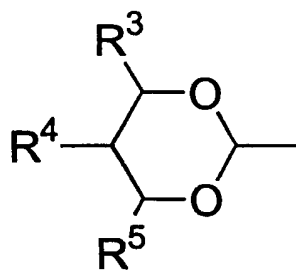
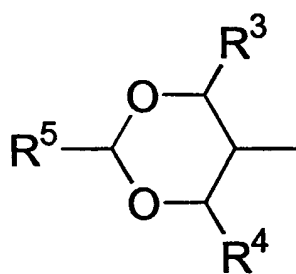
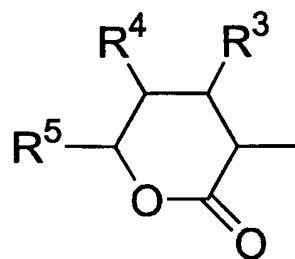
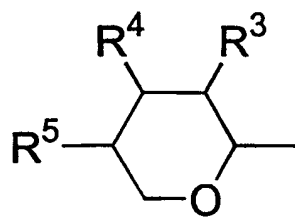
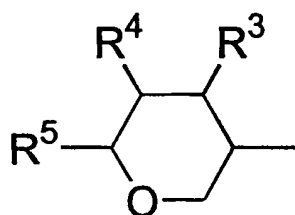
;

20 R^1, R^2 sind gleich oder verschieden

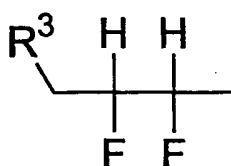
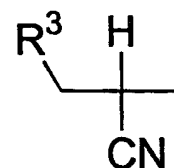
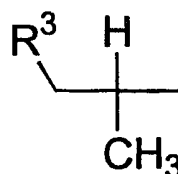
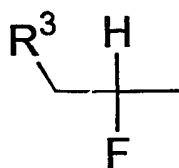
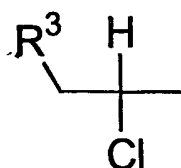
a) Wasserstoff, $-OCF_3$, $-CF_3$, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$, $-CHF_2$ oder $-CH_2F$

- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
- b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
- b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
- b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:





48



mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R^1 , R^2 Wasserstoff, $-OCF_3$, $-CF_3$,
 5 $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$, $-CHF_2$ oder $-CH_2F$ ist;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne
 10 asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch $-CH=CH-$ ersetzt sein können,
- 15 c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

M^1 , M^2 , M^3 , M^4 sind gleich oder verschieden $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-S-$, $-S-CO-$,
 20 $-CS-O-$, $-CS-S-$, $-O-CS-$, $-S-CS-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH_2-S-$,
 $-S-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2-CH_2-CO-O-$, $-O-CO-CH_2-CH_2-$ oder eine Einfachbindung;

A^1, A^2, A^3, A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl;

a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.

2. Fluoriertes Naphthalin-Derivat gemäß Anspruch 1, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R^1, R^2 sind gleich oder verschieden

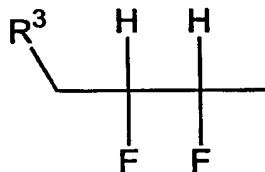
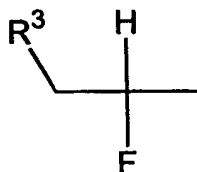
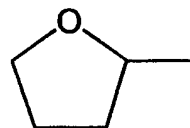
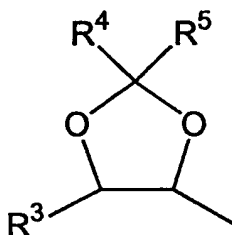
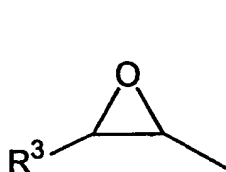
a) Wasserstoff,

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O oder -Si(CH_3)₂- ersetzt sein können und/oder

b2) eine CH_2 -Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen

- oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
- b4) die terminale CH_3 -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



- mit der Maßgabe, daß höchstens einer der beiden Reste R^1 , R^2 Wasserstoff sein kann;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
- b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ ersetzt sein können und/oder
- b2) eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sein kann,
- c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_5-$, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-

oder Valerolacton-System gebunden sind;

M^1, M^2, M^3, M^4 sind gleich oder verschieden $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder eine Einfachbindung;

5

A^1, A^2, A^3, A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 und/oder ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann oder 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;

10

15

a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.

20

3. Fluoriertes Naphthalin-Derivat gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R^1, R^2 sind gleich oder verschieden

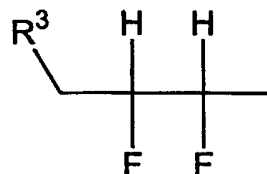
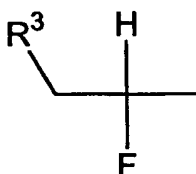
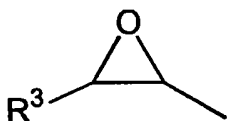
25

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine CH_2 -Gruppe durch 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder

30

- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
- b4) die terminale CH_3 -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

5



- 10 mit der Maßgabe, daß nur einer der Reste R^1 , R^2 Wasserstoff sein kann;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind gleich oder verschieden

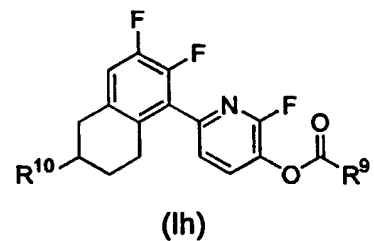
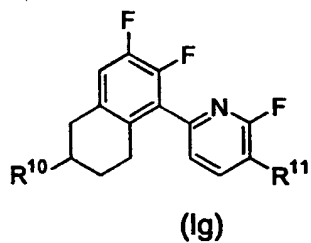
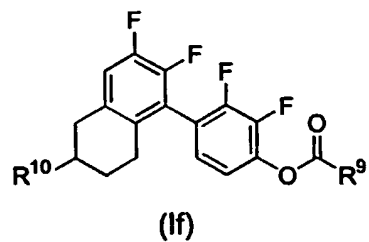
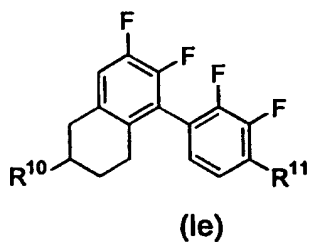
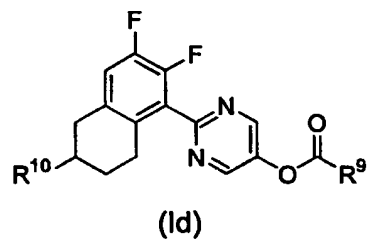
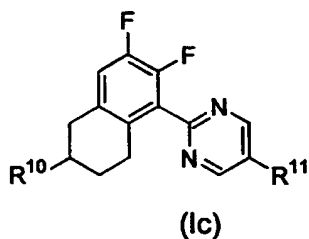
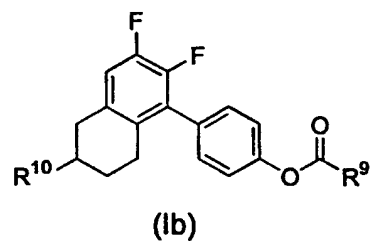
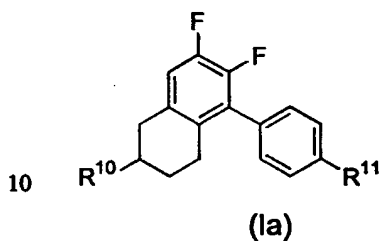
- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
- 15 b1) eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ ersetzt sein kann und/oder
- c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_5-$, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;
- 20

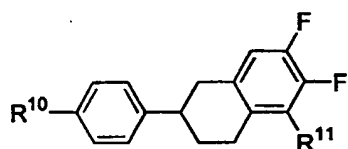
M^1 , M^2 , M^3 , M^4 sind gleich oder verschieden $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$ oder eine Einfachbindung;

- 25 A^1 , A^2 , A^3 , A^4 sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH_3 und/oder F ersetzt sein können;

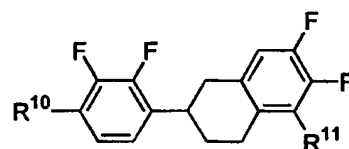
a, b, c, d sind 0 oder 1; mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthält.

- 5 4. Fluoriertes Naphthalin-Derivat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, für 6,7-Difluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate ausgewählt aus der folgenden Gruppe (Ia) - (Ii):

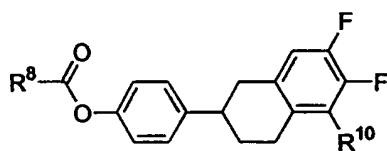




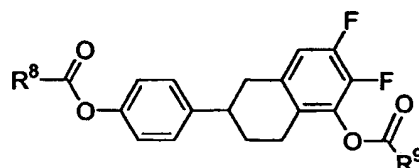
(li)



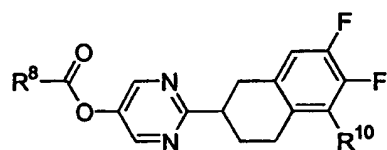
(lj)



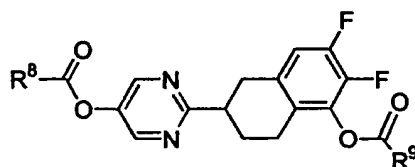
(lk)



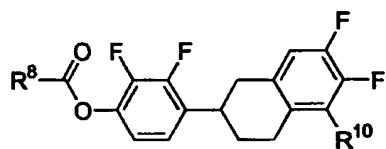
(ll)



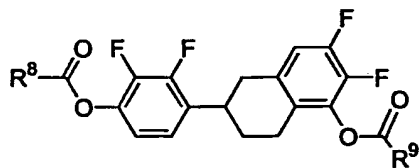
(lm)



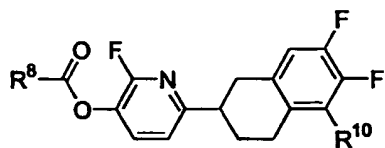
(ln)



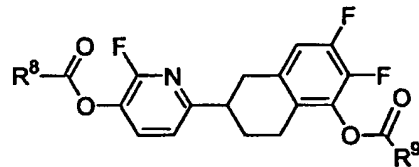
(lo)



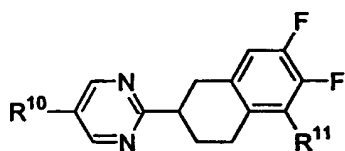
(lp)



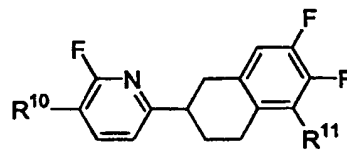
(lq)



(lr)



(ls)

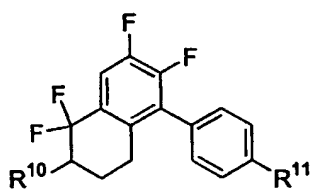


(lt)

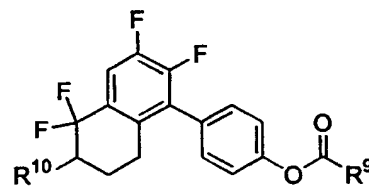
wobei R^8 , R^9 gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein

können, und R^{10} , R^{11} gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen sind, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können,

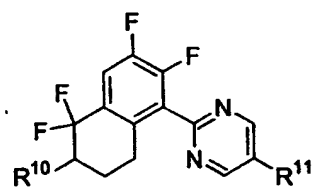
- 5 für 1,1,6,7-Tetrafluor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-Derivate ausgewählt aus der folgenden Gruppe (Ia) bis (Ij):



(Ia)

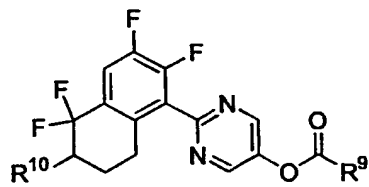


(Ib)

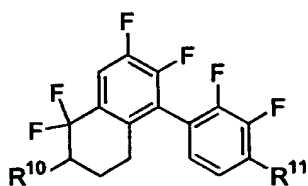


10

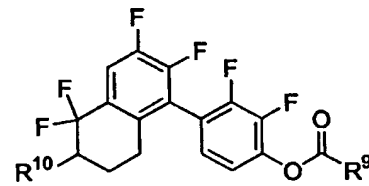
(Ic)



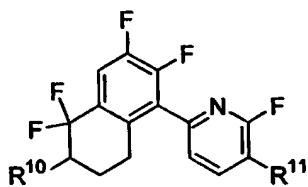
(Id)



(Ie)

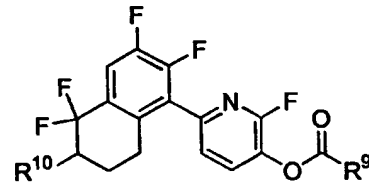


(If)

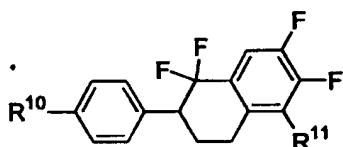


15

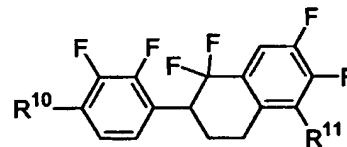
(Ig)



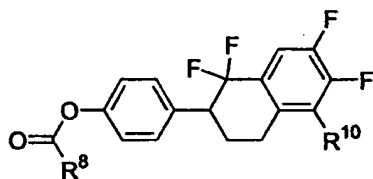
(Ih)



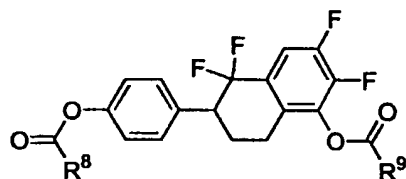
(Ii)



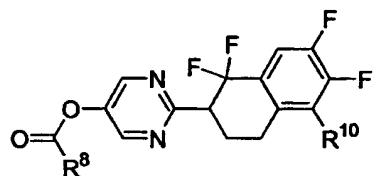
(Ij)



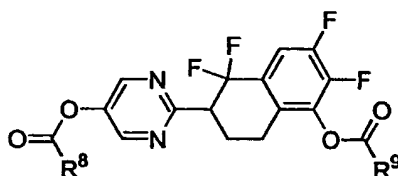
(Ik)



(Il)

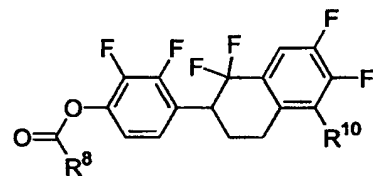


(Im)

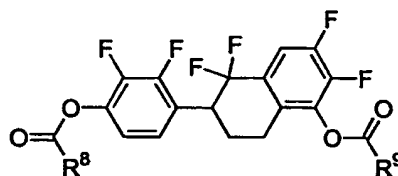


(In)

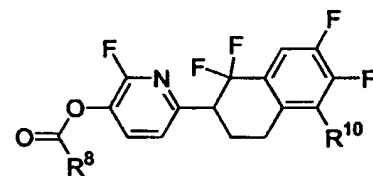
5



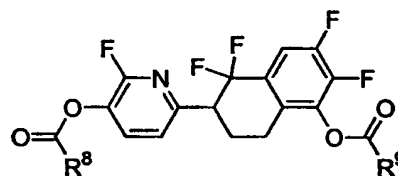
(Io)



(Ip)

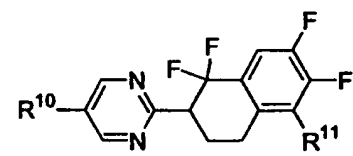


(Iq)

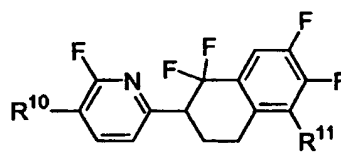


(Ir)

10



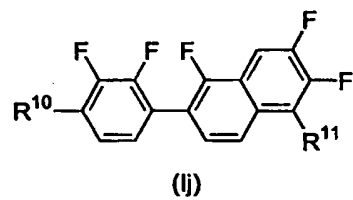
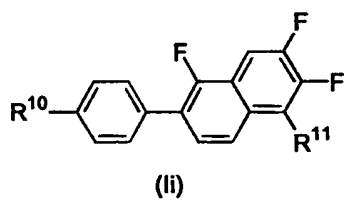
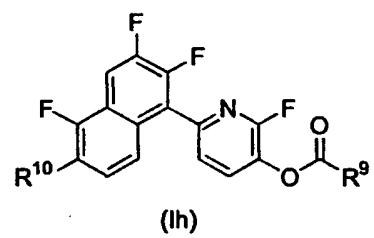
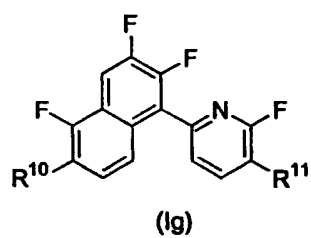
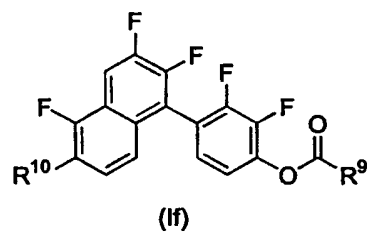
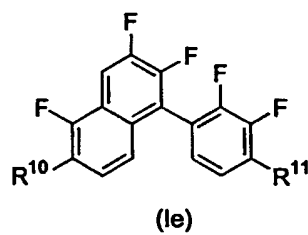
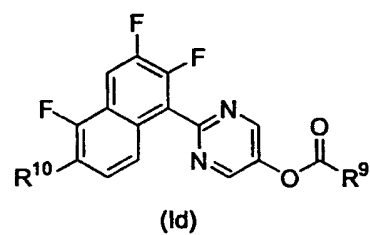
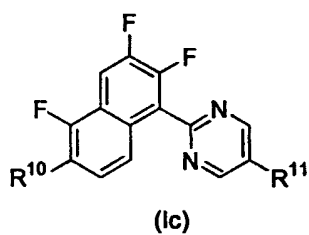
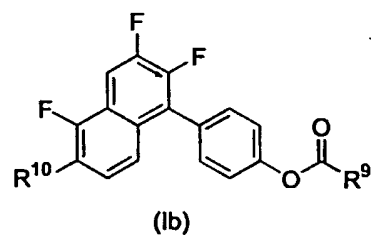
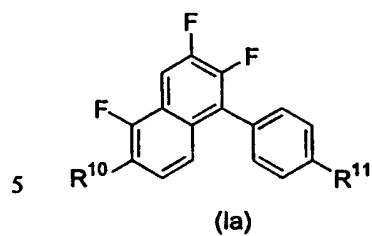
(Is)

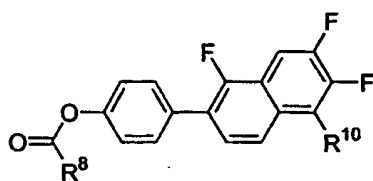


(It)

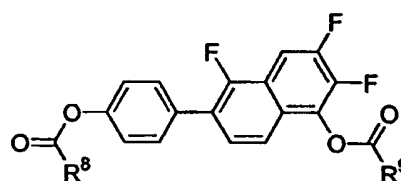
- 15 wobei R^8 , R^9 , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, und R^{10} , R^{11} gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten,

für 1,6,7-Trifluornaphthalin-Derivate ausgewählt aus der folgenden Gruppe (Ia) bis (Ii):

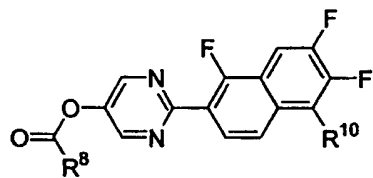




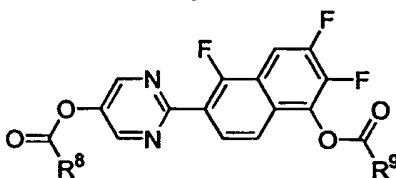
(Ik)



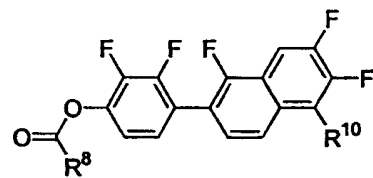
(Il)



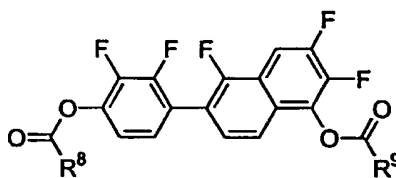
(Im)



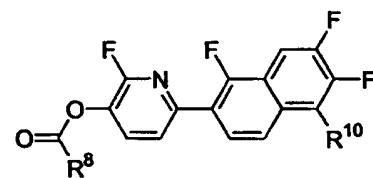
(In)



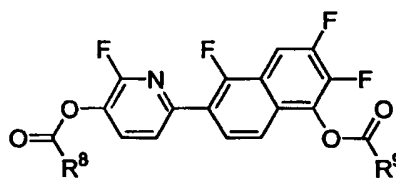
(Io)



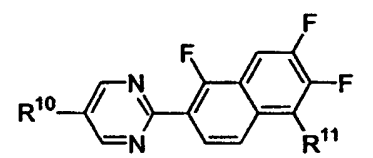
(Ip)



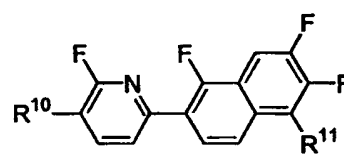
(Iq)



(Ir)



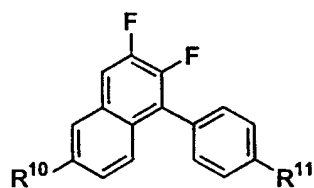
(Is)



(It)

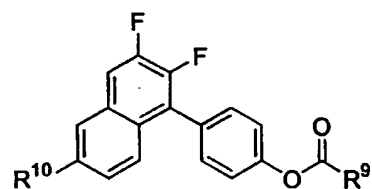
- 15 wobei R^8 , R^9 , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können und R^{10} , R^{11} , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen sind, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten,

für 2,3-Difluomaphthalin-Derivate ausgewählt aus der folgenden Gruppe (Ia) bis (Il):

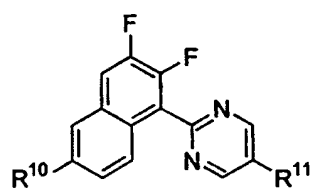


5

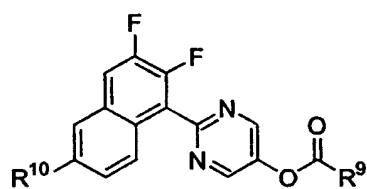
(Ia)



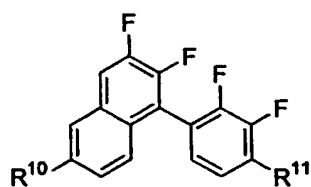
(Ib)



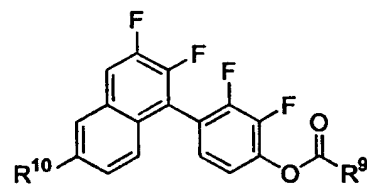
(Ic)



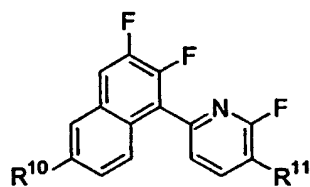
(Id)



(Ie)

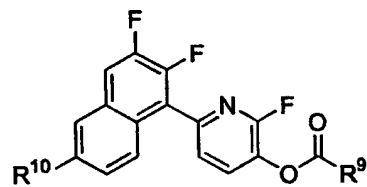


(If)

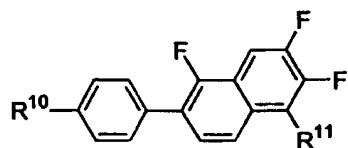


10

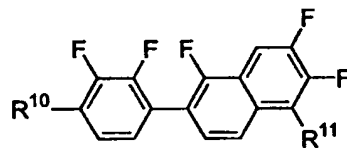
(Ig)



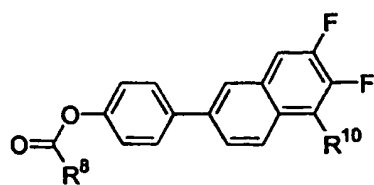
(Ih)



(Ii)

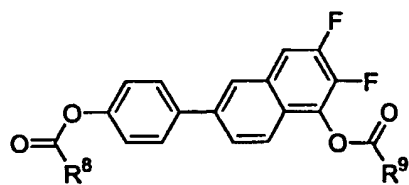


(Ij)

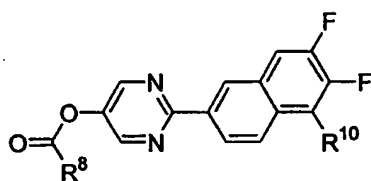


15

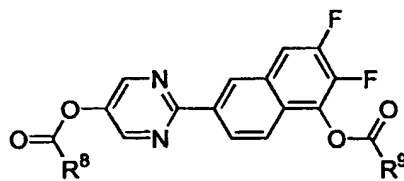
(Ik)



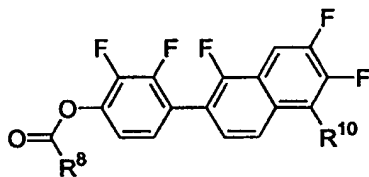
(Il)



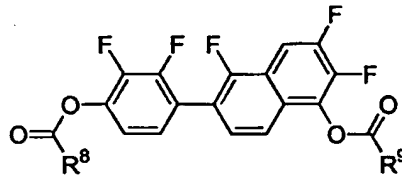
(Im)



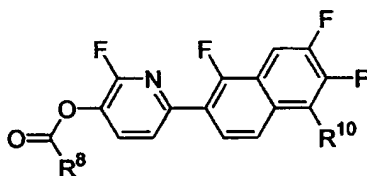
(In)



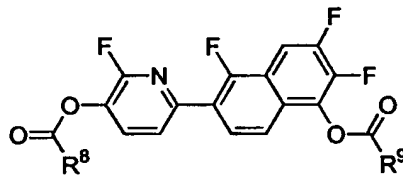
(Io)



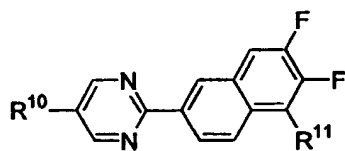
(Ip)



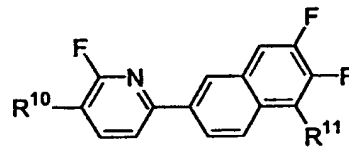
(Iq)



(Ir)



(Is)



(It)

wobei R^8 , R^9 , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, und R^{10} , R^{11} , gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 20 bzw. 1 bis 19 C-Atomen, wobei ein oder zwei Wasserstoffatome durch F ersetzt sein können, bedeuten.

5. Verwendung von fluorierten Naphthalin-Derivaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Komponenten flüssigkristalliner Mischungen.

6. Flüssigkristallmischung, enthaltend ein oder mehrere fluorierte Naphthalin-Derivate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

5 7. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferroelektrisch ist.

8. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,
10 daß sie 0,01 bis 80 Gew.-% an einem oder mehreren fluorierten Naphthalin-Derivaten der Formel (I) enthält.

9. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine
15 ferroelektrische Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 7 oder 8.

10. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie im V_{\min} -Mode betrieben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.

PCT/EP 98/06938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D213/64 C07D239/34 C07F7/08 C07C43/225 C07C69/635
C09K19/32 C09K19/40 C09K19/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07F C07C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 375 404 A (ICI PLC ;ICI PHARMA (FR)) 27 June 1990 see example 44, combination nr.12 see claim 1	1
A	US 5 538 988 A (MARTINEZ GREGORY R ET AL) 23 July 1996 see examples 10,11,21 see column 67, line 51 - line 57 see column 69, line 6 - line 10	1
A	DE 195 22 145 A (HOECHST AG) 21 December 1995 cited in the application see the whole document	1,5-10
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 1999

Date of mailing of the international search report

23/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06938

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 22 152 A (HOECHST AG) 21 December 1995 cited in the application see the whole document	1,5-10
A	DE 195 22 167 A (HOECHST AG) 21 December 1995 cited in the application see the whole document	1,5-10
A	DE 195 22 195 A (HOECHST AG) 21 December 1995 cited in the application see the whole document	1,5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06938

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0375404 A	27-06-1990	AU 624663 B	18-06-1992
		AU 4619889 A	28-06-1990
		CA 2006377 A	23-06-1990
		DE 68913022 D	24-03-1994
		DE 68913022 T	11-05-1994
		DK 654589 A	24-06-1990
		ES 2062051 T	16-12-1994
		IE 63047 B	22-03-1995
		IL 92556 A	12-04-1994
		JP 3135975 A	10-06-1991
		PT 92699 A, B	29-06-1990
		US 5403859 A	04-04-1995
		US 5098930 A	24-03-1992
		US 5234950 A	10-08-1993
US 5538988 A	23-07-1996	AU 687192 B	19-02-1998
		AU 2294795 A	16-11-1995
		AU 700600 B	07-01-1999
		AU 4099497 A	08-01-1998
		BR 9507517 A	16-09-1997
		CA 2188748 A	02-11-1995
		CN 1151735 A	11-06-1997
		CZ 9603109 A	11-06-1997
		EP 0757677 A	12-02-1997
		FI 964312 A	20-12-1996
		HU 76295 A	28-07-1997
		JP 9512269 T	09-12-1997
		NO 964552 A	27-12-1996
		NZ 284356 A	19-12-1997
		NZ 328939 A	19-12-1997
		PL 316856 A	17-02-1997
		WO 9529165 A	02-11-1995
		US 5719280 A	17-02-1998
DE 19522145 A	21-12-1995	NONE	
DE 19522152 A	21-12-1995	NONE	
DE 19522167 A	21-12-1995	NONE	
DE 19522195 A	21-12-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06938

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D213/64 C07D239/34 C07F7/08 C07C43/225 C07C69/635
C09K19/32 C09K19/40 C09K19/34

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D C07F C07C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 375 404 A (ICI PLC ; ICI PHARMA (FR)) 27. Juni 1990 siehe Beispiel 44, Verbindung Nr.12 siehe Anspruch 1 ---	1
A	US 5 538 988 A (MARTINEZ GREGORY R ET AL) 23. Juli 1996 siehe Beispiele 10,11,21 siehe Spalte 67, Zeile 51 - Zeile 57 siehe Spalte 69, Zeile 6 - Zeile 10 ---	1
A	DE 195 22 145 A (HOECHST AG) 21. Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,5-10
-/-		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06938

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 22 152 A (HOECHST AG) 21. Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,5-10
A	DE 195 22 167 A (HOECHST AG) 21. Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,5-10
A	DE 195 22 195 A (HOECHST AG) 21. Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,5-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06938

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0375404 A	27-06-1990	AU 624663 B	18-06-1992
		AU 4619889 A	28-06-1990
		CA 2006377 A	23-06-1990
		DE 68913022 D	24-03-1994
		DE 68913022 T	11-05-1994
		DK 654589 A	24-06-1990
		ES 2062051 T	16-12-1994
		IE 63047 B	22-03-1995
		IL 92556 A	12-04-1994
		JP 3135975 A	10-06-1991
		PT 92699 A,B	29-06-1990
		US 5403859 A	04-04-1995
		US 5098930 A	24-03-1992
		US 5234950 A	10-08-1993
US 5538988 A	23-07-1996	AU 687192 B	19-02-1998
		AU 2294795 A	16-11-1995
		AU 700600 B	07-01-1999
		AU 4099497 A	08-01-1998
		BR 9507517 A	16-09-1997
		CA 2188748 A	02-11-1995
		CN 1151735 A	11-06-1997
		CZ 9603109 A	11-06-1997
		EP 0757677 A	12-02-1997
		FI 964312 A	20-12-1996
		HU 76295 A	28-07-1997
		JP 9512269 T	09-12-1997
		NO 964552 A	27-12-1996
		NZ 284356 A	19-12-1997
		NZ 328939 A	19-12-1997
		PL 316856 A	17-02-1997
		WO 9529165 A	02-11-1995
		US 5719280 A	17-02-1998
DE 19522145 A	21-12-1995	KEINE	
DE 19522152 A	21-12-1995	KEINE	
DE 19522167 A	21-12-1995	KEINE	
DE 19522195 A	21-12-1995	KEINE	